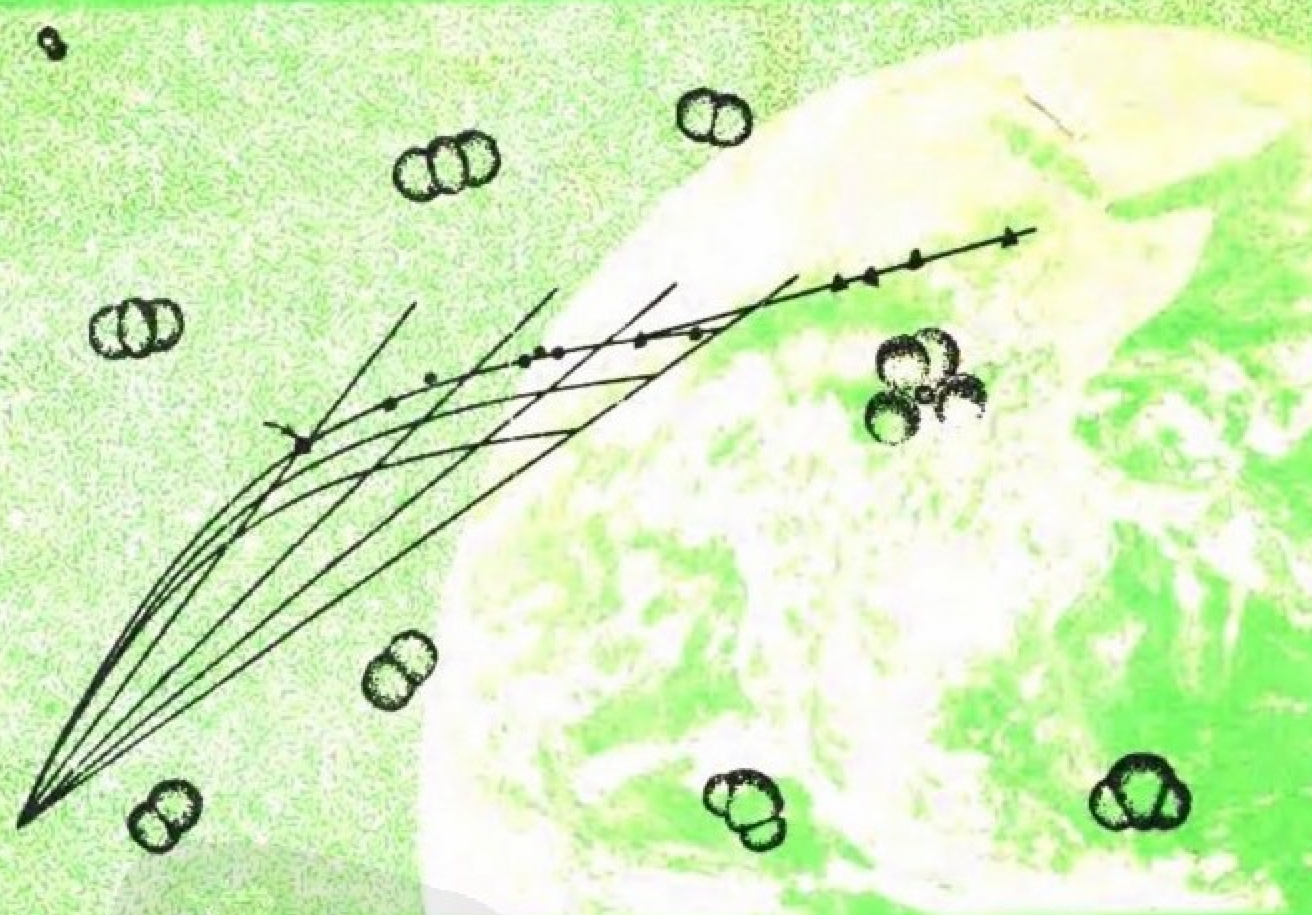
高等学校教材

地球化学

赵伦山 张本仁 编著



地质出版社

高等学校教材

地球化学

赵伦山 张本仁 编著







地质出版社

内 容 简 介

本书是编著者在多年教学和科研的基础上，参阅了大量国内、外最新文献资料，根据教学大纲的要求撰写而成。

除绪论外，全书共分十二章。前五章系统地阐述了地球化学的基本理论和基本方法；后续各章着重应用热力学理论和各种微观证据分析地质作用体系的化学机制。书中对同位素地球化学、微迹元素地球化学、地球化学动力学等领域的新进展亦做了扼要介绍；同时，对应用现代地球化学理论和方法解决基础地质课题和矿产勘查等方面也给予充分重视。本书按教材要求，在叙述上力求完整系统、由浅入深，理论、方法、应用并重，有利于初学者建立地球化学思维。

本书被推荐为"地球化学与勘查"专业本科地球化学课程教材。也可供地质勘探、地球化学，环境科学、土壤、海洋等方面的科技工作者及有关院校师生参考。

* * *

本书由刘英俊、李兆麟主审，经地质矿产部地球化学专业课程教学指导委员会于1986年11月召开的第一次全体会议审稿，同意作为高等学校教材出版。

* * *

高等学校教材
地 球 化 学
赵伦山 张本仁 编著

责任编辑：刘本立 陈磊
地质出版社出版
（北京西四）
地质出版社印刷厂印刷
（北京海淀区学院路29号）
新华书店总店科技发行所发行

开本：787×1092 1/16 印张：25.625 插页：4页 字数：606,000
1988年6月北京第一版・1988年6月北京第一次印刷
印数：1—9,000 册 定价：4.30元
ISBN 7-116-00146-8/P・130

前　言

本书是受地质矿产部高等地质院校教材编审委员会委托，根据1982年修订的“地球化学”课程教学大纲编写的；适用于地球化学与勘查专业本科，计划学时为100。对理科地球化学专业及其它地质类专业亦可作为教学参考书使用。

本教材是综合我系近30年来开办地球化学专业，以及在作者们多年教学经验的基础上编写而成的。书中除参阅了大量国内外专业文献外，还编入了我系近年来科研和教学的部分成果。与1979年版本比较，在保留该学科的基本理论和基本方法的原则下，全书体系重新调整，各章内容均加以充实和更新，增加了微迹元素地球化学、区域地球化学和环境地球化学等新章节。编写中加强了基础理论的阐述，同时对现代地球化学在解决基础地质课题及矿产勘查中的应用给予了充分的重视，通过实例分析和反复应用，邦助初学者建立地球化学思维。

全书除前言和绪论外共分十二章。其中前言、绪论、第二、三、五、六、七、八章由赵伦山编写；第一、四、九、十、十一、十二章由张本仁编写。全书稿经南京大学刘英俊教授和李兆麟副教授审定，于1986年在地矿部地球化学专业课程教学指导委员会会议上审查通过；根据会议提出的意见，作者又进行了修改补充。

本教材初稿得到於崇文教授、陈德兴副教授、北京钢铁学院黎彤教授、长春地质学院戚长谋教授、北京大学刘本立副教授认真审阅，提出了许多宝贵意见；耿小云、杜海燕承担了有关绘图、打印方面的组织工作，由我校绘图室清绘全部插图，在此对以上同志致以诚挚的谢意。

由于作者学识水平所限，加之时间紧促，书中不免还存在差错和疏误之处，恳切欢迎使用教材的师生和读者提出批评指正。

中国地质大学　赵伦山　张本仁

1987.7

目　　录

绪　论

人类赖以生存的地球，以及整个宇宙都是由永恒运动的物质构成的；从化学观点看，是由92 种化学元素和354 种核素组成的。存在于地球内部的不稳定核素自发地进行衰变，释出能量，提供地球物质运动的主要能源；于是岩石熔融、岩浆活动、火山喷溢、构造运动，造成全球规模的地质作用。这种持续几十亿年的地质构造变动不断地改变着地球的外貌和内部结构，也推动着92种元素及其同位素进行化合、分异、迁移、活动。地质作用经久不息，元素迁移演化不止。地球科学面对一个经历几十亿年发展演化，并且目前仍处于强烈变动中的“活”的地球。地质作用中不但形成了各种宏观的地质体，同时造成地质产物中不同的物质组成，以及元素和同位素结合状态的微观现象。正是这些宏观的和微观的地质现象记录着地球变迁的历史。地质科学的任务就在于准确地判读这一宏伟的自然“史卷”。

0.1　地球化学的基本问题及定义

地球是个极其复杂的物质体系。地球科学具有众多的分支学科，它们从不同侧面认识地球的过去和现在。地球化学着重从地球的化学组成、化学作用和化学演化，即物质的化学运动形式方面研究地球。

0.1.1 地球化学的基本问题

从学科角度看，地球化学是地质学与化学类基础科学相结合、渗透的边缘学科，它具有完全独立的研究思路，可对其概括如下：

1. 自然地质作用中除形成宏观地质体外，还造成了大量肉眼难以辨认的常量、微量元素和同位素成分的变化，以及它们之间的相互结合和赋存状态方面的微观踪迹，其中包含着重要的地质作用信息。应用现代分析测试手段观察这些宏观和微观的踪迹，可以深入揭示地质事件的奥秘。

2. 自然物质的运动和存在状态是所处介质条件的函数。地球化学把任一地质作用都看成是一种热力学体系；反应地质环境的体系物理化学条件，作用于具有独立性格的原子，使之产生有规律的变化。根据现代基础科学理论来解释变化的原因和条件，使地球化学有可能在更深入的层次上，认识地质作用的机制。

地球化学的这种科学思维可以概括为“见微而知著”。地质作用有规模宏大、时间持久、多次叠加和作用因素复杂的特点。为解析这种复杂的自然作用，必须观察和分析多种变量，多层次的指标，以便追踪历史。现代地球化学的研究成果已充分说明了这一科学思维的优势。

围绕原子在地质环境中多方面的变化结果及其地质意义的分析，形成了地球化学研究中的几个基本问题：

1. 地球和地质体中元素及其同位素的组成：包括元素及其同位素的含量在空间、时

间及不同产状地质体中的变化，称为元素的分布分配问题。看起来纷繁的含量数据，包含着地质作用极重要的定性和定量的信息。如岩石学中根据 SiO_2 的含量可以确定岩石的大类；地球化学已查明，酸性岩浆岩含 Be 为 1.6～5.5ppm，Cr＝4.1～38ppm，而基性岩中：Be＝0.4～1.0ppm，Cr＝30～200ppm。在一定条件下根据微量元素的含量也能识别岩石大类，其鉴别效果与 SiO_2 指标是等同的。由此可见，地球化学可以应用更多方面的指标鉴别地质作用的属性。

2．元素的共生组合和赋存形式：原子是构成自然物质的具有独立性质的最小单位，也是地球化学观察的基本对象。各种原子构成宏观的地质体，同时又可以独立活动而不依附于地质体，当某一阶段的地质体消失以后，原子将重新组合，以新的结合状态继续活动。原子的存在状态反映地质作用的物理化学条件；如在常见地质环境中，金呈自然状态存在，而在络合剂 Cl^-、HS^- 等丰富的热液中 Au 被氧化为 Au^+ 和 Au^{3+}，并组成络合物迁移。因此，元素的结合状态是地质作用物理化学条件的指示剂，元素的存在形式有成因意义。

3．元素的迁移：元素的地球化学迁移导致元素在空间上的位移及集中与分散的转化，是包含着体系的物理化学条件制约关系的动态过程。例如考查一条矿脉，根据成矿元素在矿体和有关岩石中分布上的变化及围岩的蚀变作用，常能追踪一段元素迁移的过程；通过矿石矿物和脉石矿物形成的化学反应可以推断成矿流体相的性质，从而查明元素活化、转移、富集的机制。元素的迁移是地球化学研究的核心问题。

4．元素的迁移历史与地球的演化：地球的历史是一个由大量地质事件构成的漫长的时间序列。它具有灾变和渐变相间，分阶段循环叠加，总体呈单向发展的特征。地质科学要认识这样一个复杂的过程，必须依靠那些能够在较深的层次上保留作用事件踪迹的地质证据。同位素和微迹元素组成上的变异常常能提供最接近这样的证据。元素和同位素的迁移寓于地质作用之中，地质事件作用于共生微迹元素及核素的影响有可能越过后期叠加作用而被保留，通过揭示这种踪迹来解释地质作用过程，常称为微迹元素或同位素“示踪剂”。现代同位素地球化学和微迹元素地球化学已为地球科学“考证”前寒武纪历史，以致前地质记录的地球历史提供了一套完整的理论和工作方法。

综上所述，地球化学通过观察原子之“微”，以求认识地球和地质作用之“著”。其总的科学思路是：研究原子的行为是手段，而认识地球的历史和地质作用是目的。

0.1.2 地球化学的定义

对地球、地壳、某一地质体、以至其它自然作用产物，都可以从上述几个基本观点研究其形成和演化历史。这便形成了地球化学独立的研究任务、理论观点和方法。地球化学大约从20世纪初形成为独立的学科，历经70余年历史。虽然对它的研究范围、任务的认识存在某些演变和发展，但其基本的研究方向和科学思维没有改变，这就是我们对地球化学定义理解的基本点。

本世纪20年代 B.И.维尔纳斯基（1922）给地球化学所下的定义是：“地球化学科学地研究地壳中的化学元素，即地壳的原子，在可能范围内也研究整个地球的原子。地球化学研究原子的历史、它们在空间上和时间上的分配和运动，以及它们在地球上的成因关系”。在同一时期，A.E.费尔斯曼（1922）提出了类似的定义：“地球化学研究地壳中化学元素——原子的历史及其在自然界的各种不同的热力学与物理化学条件下的行为”。从30

年代V.M.戈尔德施密特（1933）开始，把地球化学的研究扩大到整个地球，戈氏的定义为："地球化学的主要目的，一方面是要定量地确定地球及其各部分的成分，另一方面是要发现控制各种元素分配的规律"。经典地球化学家给出的定义可以代表地球化学发展的一个历史阶段，即研究"地壳中的原子"及"元素行为"的阶段。

近二十多年来，随着宇宙空间探测技术的迅速发展，对于地球以外星体化学的研究工作也愈益增多，这就使得地球化学家把研究宇宙化学的内容也包括到地球化学的研究领域之内，并给地球化学规定了研究范围更加广泛的定义。例如，美国全国地球化学委员会地球化学发展方向小组委员会1973年以美国国家科学院的名义编写的《地球化学的发展方向》（《Orientations in Geochemistry》）一书中给地球化学以如下的定义："地球化学是关于地球与太阳系的化学成分及化学演化的一门科学，它包括了与它有关的一切科学的化学方面"。"地球化学包括组成太阳系的宇宙尘埃化学；地球、月球和行星化学；地壳、地幔和地核化学；岩石循环（包括剥蚀、搬运、沉积和抬升）化学；海洋与大气的化学演化；岩石中有机质的化学"。1982年梅森在其第4版的《地球化学原理》中提出"地球化学是研究地球整体及其各组成部分的化学的科学"，同时他强调"地球化学阐述在地球范围内元素在空间和时间上的分配和迁移问题"。1985年涂光炽提出地球化学的定义为"地球化学是研究地球（包括部分天体）的化学组成、化学作用和化学演化的科学"。

现代学者对地球化学的理解不但研究范围扩大了，同时对地球化学研究的出发点也从"地壳中的原子"和"元素的行为"发展为地球的"化学组成"、"化学演化"，以至"地球和行星演化中的所有化学方面"。因此，地球化学的中心课题是通过观察原子的行为认识地球及其它自然客体。

根据以上理解，1979年本书给出"地球化学是研究地壳和地球的化学成分以及元素在其中分布、分配、集中、分散、共生组合与迁移规律、演化历史的科学"的定义。简洁表述之"地球化学是研究地球及有关宇宙体的化学组成、化学机制和化学演化的科学"。定义强调了地球及其组成部分仍是地球化学研究的主要对象，而地球化学的基本研究内容则是发生在地球内部的各种自然作用体系的动态机制和演化历史。

0.1.3 地球化学的学科特点

根据定义和几项基本问题可将地球化学的学科特点归纳如下：

1．作为地球科学的一个分支　地球化学研究的主要对象是地球、地壳及地质作用。因此它是地球科学的一部分。地球化学的研究途径、思维方法更接近地质学，常是针对自然作用过程提出问题，通过地球化学理论和方法进行研究，最后得出对自然作用认识的结论，如地质认识的结论。

2．着重于化学运动形式　地球化学着重研究地质作用的化学运动规律，以此与构造地质学及古生物学区分。与地学其它研究物质成分的分支相比较，地球化学以观察原子为出发点，它研究原子活动的整个历史，包括元素的富集状态和分散状态，以及元素的固结形式和固结前的呈流体状态迁移的形式；地球化学重视研究微量元素以及同位素。这样地球化学就与矿物学和岩石学、矿床学的研究内容区分开来。这些兄弟学科之间一些研究方法和理论基础是相通的，同时地球化学的基本原理具有更普遍、更深刻的意义。因此，现代地球化学是地质科学中研究物质成分的主干学科，它兼具分支学科和基础理论学科的双重特点。

3．以化学类科学为理论基础　包括无机化学、有机化学、物理化学、热力学、胶体化学、化学动力学，其他自然科学的基础还有物理学、数学等。广泛深入地应用基础科学的理论和方法研究地球物质运动是地球化学的优势。一般地讲，化学元素及其化合物（矿物）的基本物理化学性质和行为在自然条件下和实验室中没有本质的差别。这就使地球化学在考查元素的自然行为规律时具备了强有力的理论依据。地球化学在推动地质科学定量化和预测化的进程中起着带头学科的作用。

4．与相邻学科之间的相互渗透　地球化学重视吸收相邻科学的成果。如地质学、海洋学、天文学、土壤学等，并与他们相互结合、相互渗透，繁衍出众多的地球化学的分支学科。

5．理论性与应用性　地球化学是在密切关注人类生活的各项实际活动中发展前进的，从矿产资源的勘查利用到关系人类健康的环境规划和治理问题，都是地球化学研究的课题。因此，地球化学是理论性和应用性都很强的学科。

6．年青的发展中的科学　地球化学只有70多年的历史，与老学科相比应属较年青的分支。但由于它占有边缘学科的优势，在短短的历史中迅速发展，新资料不断积累，理论和方法接连更新；特别是近10多年来地球化学取得了突飞猛进的发展。当然地球化学学科还有不成熟性的一面。这正需要我们不断地开拓推进。

0.2　地球化学发展简史

0.2.1 地球化学开创时期

地球化学是20世纪的新兴学科，但地球化学的萌芽思想却源远流长。早在我国2500多年以前编的《山海经》中便描述了70多种金属和非金属矿物及其产地；西周时期的“五行”说把自然物质划分为水、火、木、金、土，是人类最早的对地球物质状态的分类。“五行”说是元素概念的萌芽，并提出“和实生物”（五行之间相互结合产生新物体）规律。距今1500年前的南北朝时期的《地镜图》中有：“草茎赤秀，下有铅；草茎黄秀，下有铜……”的记述。古代希腊人在《论石头》一书中描述了16种矿物和岩石的属性。亚里斯多德把地球物质运动看成是四元素（火、气、土、水）与四性（热、冷、干、湿）相结合而变换转化。这些初期对地球化学现象的观察和描述，反映了人类在征服自然和利用自然的斗争中所经历的共同历史和取得的认识。后期人类关于地球化学方面的知识散见于矿业、地理、医药、水文、陶瓷等方面的生产经验中。

十八世纪随着近代地质学的建立和原子理论的发展，地球化学资料和认识在矿物学和矿床学的研究中迅速积累起来。1838年瑞士化学家申拜因（Schönbein）第一次提出了“地球化学”这个名词。1842年他预言“一定要有了地球化学，才能有真正的地质科学”。“可以断言，未来的地质学家不会永远追随现在那些学者所走的路。地质学需要扩大范围。一旦化石不能满足需要，势必另找新的辅助手段。毫无疑问，那时必然要将矿物学、化学的研究方法引入地质学中，这已经为期不远了”。

在整个十九世纪，地球化学资料是地质学和矿物学研究的副产品。它们主要是矿物、岩石、自然水和气体的分析数据。自从1884年美国地质调查所成立和克拉克（F. W. Clarke）任主要化学师以来，一个对地球进行化学研究的中心就在美洲大陆建立起来。

克拉克直到1925年在这方面工作了41年。他以化学方法系统分析了世界各大洲各类岩石、水和气体的样品，致力于探讨岩石圈、水圈和气圈的平均化学成分。1908年克拉克著《地球化学资料》(Data of Geochemistry) 一书问世。该书首次发表了关于地壳中50种元素平均含量的总结资料。此后的近二十年中再版五次，1924年发行的最后版本至今仍不失为有重要价值的资料。因此，该书被公认为经典的地球化学著作。克拉克是地球化学的最早奠基人之一。

1905年在美国华盛顿卡内基研究所（Carnegie Institution）建立了地球物理实验室，从此开辟了地球化学发展的新方向。该实验室的方针是，在有控制的条件下进行仔细的实验研究（模拟实验）和将物理化学原理应用于地质过程，大大推动了地球化学的发展。

在同一时期，一个新的地球化学学派在挪威组成。这个学派由沃格特(J.H.L.Vogt）和布罗格（W.C.Brogger）创立。后来由于戈尔德施密特及其同事的工作而驰名于世界。戈尔德施密特1911年毕业于奥斯陆大学，他的博士论文，克利斯提阿尼阿地区（奥斯陆旧称）的接触变质作用（Die Kontaktmetamorphose in Kristianiagebiet）就是对地球化学基础理论的一个贡献。该文运用相律来研究页岩、泥灰岩和石灰岩中由接触变质作用所引起的矿物成分变化，并证明了可以引用化学平衡原理来研究这些变化。

从1922到1926年戈尔德施密特与他的同事应用X射线衍射技术（1912年由劳埃所发现）研究许多化合物的晶体结构，由此为阐明元素在结晶物质中的分配规律和支配因素建立了坚固而广泛的基础。他应用自己所创立的晶体化学原理，通过定量光谱分析的方法，开始研究个别元素的地球化学。1933年他总结提出了晶体化学第一定律，并成功地运用原子和离子半径以及极化效应来阐明元素的共生组合和类质同象；并拟定了元素的地球化学布类。在他去世后，他的部分研究成果由缪尔（A.Muir,1954）编辑成为专著《地球化学》，也被公认为经典的地球化学著作。

在本世纪二十和三十年代，一个重要的地球化学学派在苏联发展起来（在十月革命前的俄国已开始）。维尔纳斯基（В.И.Вернадский,1863—1945年）和其年青的同事费尔斯曼（А.Е.Ферсман，1883—1945年）就是这个学派的核心和创始人。

维尔纳斯基发展了矿物成因及其历史的方向，他认为研究矿物学必需具有地壳中元素分布和迁移的知识。他对元素共生，迁移等问题作了许多研究，并创立了生物地球化学和放射性元素地球化学等分支。1924年出版了他的专著《地球化学概论》。

费尔斯曼在本世纪三十年代，对当时积累的大量地球化学资料进行了系统全面的理论总结，他创立了地球化学过程能量分析的原理和方法。费尔斯曼对伟晶作用的地球化学有很好的研究，并在区域地球化学方面做了开创性的工作。他注意广泛应用地球化学知识来研究矿物原料工艺，他最早提倡地球化学找矿方法，并于1940年写成《地球化学及矿物学找矿方法》。1934到1939年间，费尔斯曼写成了巨著《地球化学》四卷集。

总之，在地球化学发展的历史中，曾经经历了较长时期的资料积累阶段，然后主要由于克拉克、戈尔德施密特、维尔纳斯基和费尔斯曼的巨大工作，才使地球化学从原来分散的资料描述发展成为有系统的理论和独立方法的科学。

0.2.2 我国地球化学发展概况

在解放前，我国地球化学领域研究非常薄弱，专门性的工作进行得不多，大多数地球化学研究结合在矿物学、岩石学和矿床学工作中进行。如对我国铜、钨、锡、锑、汞等矿

床成矿规律的研究中都积累了有关地球化学的资料。

新中国成立后，地球化学在我国得到了重视和发展。1956年制定的十二年科技发展长远规划中提出了要大力发展地球化学。早在五十年代初地球化学探矿方法在地质矿产部和冶金地质系统开始进行试验，并迅速推广使用。在建国初期的地质找矿工作中大规模地进行了土壤、分散流和基岩地球化学测量。1958 年中国科学院系统内建立了地球化学研究室，不久扩大为中国科学院地球化学研究所。50年代末到60年代初在全国几所高等院校先后设置了地球化学专业教研室或系。此后，地球化学多种领域的研究工作和地球化学探矿活动就在我国一些研究机构、院校和野外地质队蓬勃开展起来，并取得了一批可喜的成果。在新中国建立后的十七年中，我国地球化学事业取得了长足的进展。

最近十多年是我国地球化学学科重新振兴和迅速前进的时期。先后又有一些高等学校建立了地球化学或勘查地球化学专业或教研室，专业队伍迅速扩大。加强了中国科学院贵阳地球化学研究所、地质矿产部地球物理地球化学勘查研究所、核工业部北京地质研究所等几个研究中心。围绕国家“六五”、“七五”等建设任务开展了成矿作用地球化学、勘查地球化学、区域地球化学、同位素年代学、稳定同位素、微迹元素地球化学、实验地球化学、环境地球化学、有机地球化学以及陨石学、宇宙化学、地幔地球化学等多方面的研究工作。遍布全国分属各系统的地质找矿部门的化探工作量成倍、几十倍地增长，找矿效果显著。1978年地质矿产部部署了全国范围的1:20万化探扫面任务。围绕各种任务建起一批具有较先进测试设备和技术的实验室、计算中心。陆续出版了一批专题著作和教科书。创办了《地球化学》等数种专业性刊物。召开了多次学术交流会。经过十多年的努力，我国地球化学科学水平迅速提高，在理论研究和应用领域内都取得了丰硕的成果，其中在某些课题上已经达到了国际先进水平。

0.3 现代地球化学及其发展趋向

大约从七十年代开始，在方法上：X光荧光分析、等离子光量计、精密质谱仪、电子探针、电子计算机等测试和计算技术的应用和改进；理论上：化学热力学、化学动力学和量子力学的引入，以及当时地质学中板块理论的崛起和随之而来的对地幔的兴趣，以及登月、陨石资料的积累等多方面因素的促进下，使地球化学研究异常活跃。地球化学理论和方法迅速渗透到地学各个领域，包括当时有紧迫意义的应用课题。地球化学突破了原来的范围，而扩展到许多自然作用体系，并以解决各领域的理论和实际问题为主要目标。从此地球化学的发展历史进入一个新的阶段，可称为现代地球化学阶段。现代地球化学的主要特点是：建立了较完整的地球化学理论体系，形成了独具特色的地球化学研究思路，已制定出一套成熟的工作方法，在解决一些理论和实际问题中起着重要作用。

地球化学与相邻科学相结合，是它取得成果和不断开拓的重要因素。据涂光炽，目前得到公认的地球化学分支学科可以列出20多个，这些分支大多有一定的研究领域和明确的研究任务，在理论上和方法上均自成体系。

如按研究的空间范围划分，有宇宙化学、地幔地球化学、区域地球化学；按观察对象划分有同位素地球化学、元素地球化学、微迹元素地球化学、有机地球化学、生物地球化学等；按地质作用有：岩浆作用地球化学、变质作用地球化学、沉积作用地球化学、成矿

作用地球化学、热液作用地球化学等；与相邻学科杂交形成的分支有：构造地球化学水文地球化学、土壤地球化学等；应用性分支有：勘查地球化学、环境地球化学、石油化探、地热地球化学等；此外，主要以应用实验手段研究地球化学的分支有物理地球化学、实验地球化学和包裹体地球化学等。现代地球化学已成为一个枝叶繁茂的学科。

现就最近10多年来地球化学各分支所取得的主要成果概述如下。

1．同位素地质年代学　同位素“地质时钟”的成果被地球科学普遍承认和引用。近年来铷-锶等时线法和$^{87}Sr/^{86}Sr$初始值理论受到很大重视，是研究地球早期演化历史的得力指标；钐-钕法计时已成熟，Nd同位素地球化学在解决前寒武古老变质岩的演化，追踪古老地壳生长历史，以及研究地幔等提供了新证据。在世界上确定了几处古大陆核，以此为基础建立了各区前寒武期地质年代表。重稳定同位素演化理论的成果使同位素年代学突破了单纯“计时”的界线，而成为地质学家剖析复杂地质历史的得力手段。

2．稳定同位素地球化学　对同位素分馏的物理机制进行了理论探讨，大批的实验数据补充并精确了同位素分馏系数理论值。进行了S、C、O等同位素分馏与pH、Eh变量关系的理论计算。稳定同位素地球化学为成岩成矿作用研究，在解决物源、流体相性质、物理化学条件、以及叠加、混合作用的判断方面提供了有说服力的定量证据。

3．微迹元素地球化学　几年内奠定了理论基础，推导出岩浆分离结晶和部分熔融作用的定量模型，对判断岩浆的成因、物源、部分熔融条件以及结晶分异进程都能提供有效的定量标志。目前已发表了大量元素在两相之间的分配系数实验结果。矿物-微量元素温度计和微量元素指示剂的理论和方法积累了新的资料。稀土元素之间的分异有类似同位素示踪剂的意义。稀土分配曲线法广泛应用于研究花岗岩的成因，火山岩产出构造环境，成岩成矿作用的相互关系，以及地壳、陨石、月岩等体系的分异演化对比。

4．实验地球化学　目前除常规的高温高压实验外，正向高温超高压体系（$t=2500$—3000℃，$p\cong1.2\times10^5$MPa）方向发展；已达到接近上地幔的条件。近几年发展了高压条件下挥发分分压控制技术，以及体系的酸碱缓冲剂方法。对高温流体相从熔融体中的分馏机制，热水溶液的性质以及成矿元素的络合物形式迁移等积累了大量的资料。目前实验地球化学已扩大到同位素分馏实验，以及各种地球化学定量公式常数的测定等。

此外，包裹体地球化学研究，包体同位素成分测定，各种微区观察测试方法的应用，以及元素赋存状态的研究，超微量分析技术的研制等几乎已成为地球化学的专用手段，并取得了进展。

5．物理地球化学　近年来，高温高压溶液地球化学研究取得了明显成果，对超临界状态的水-岩体系的许多反应机制积累了大量的实验和相图资料。这些成果对变质热液的化学性质和行为提供了理论依据。七十年代赫格森等提出的“质量迁移理论”及一整套数学模拟体系受到重视，为应用化学热力学和动力学理论综合研究热液成矿和蚀变反应提供了一种途径。

6．有机地球化学　有机物质是地球化学研究的重要组成部分。近年来，应用有机化学理论对生油及石油演化机制的研究获得了进展，对评价沉积盆地的成油条件，勘探油气田有重要意义。利用烃类等有机指标开展的石油化探在国内、外都已取得了找矿效果。

在陨石及古老岩石中发现和研究氨基酸等有机化合物是地球化学最令人振奋的成果。这些碳氢化合物可以看成是地球的前生物期，生命的存在形式，为人类揭开生命起源的秘

密提供了可贵的信息。由于不同的地质时代中存在着不同的有机化合物分子，"化学化石"的概念已被提出。对前寒武纪岩石中有机化合物分子研究，将能对古生物化学提供记录，并为认识前寒武纪的地质历史开辟新的途径。

以上是一个概略的综述，但应强调上述领域在20多个分支中具有关键性的意义。应用这些新的成果去研究各具体的地球化学领域并推动地球化学的发展。

当代地球化学发展动向的主要特征可概括如下：

（1）各种精密、灵敏、高效分析技术的引入，微区、微量观测方法的开拓，实验模拟技术的改进与提高及电子计算机的普遍应用，以至宇航、深钻、深海探测等开阔了人们的视野，增大了信息量，人类得以更全面深入地观察地球。

（2）基础科学成果的引入和广泛运用，提高了地球化学的理解能力和认识深度，使地质科学向定量化、模型化、予测化的方向大大推进了一步。

（3）地球化学广泛吸收相邻学科的成果，相互结合渗透，开拓新领域，共同促进自然科学的发展繁荣。

（4）"地球化学正在进入一个全面地对自然过程进行广泛的数字模拟的阶段"，"它包含了与它有关的一切科学的化学方面"。研究一切自然过程的化学机制是现代地球化学的突出趋向。

（5）地球化学对解决与人类息息相关的诸如矿产资源、能源、环境以及地震等问题提供了实际的成果。地球化学与兄弟学科一起为解决自然科学的重大基础理论问题——生命起源、地球与天体的演化、元素的合成等起着越来越大的作用。

0.4 地球化学研究方法

作为地质科学的一个分支，地球化学的工作方法基本遵循地质学的思维途径，如第一性事实资料来自对自然对象的观察和测试；在地质时间、空间结构中整理和综合资料；事实规律的统计性特征；反序地追踪历史；结论的推断性和多解性；以及认识的反复深化等。因此，实际地球化学工作中应重视基础地质资料：如各类地球化学样品必须有明确的地质产状的代表性，地球化学的研究结果应落到解决地质认识或找矿问题上；一般讲地球化学研究结果也应对照宏观地质事实互相验证。这一切都基于一个根本的出发点，即一切地球化学作用都是寓于宏观的地质及其它自然作用之中。常规的地质学野外及室内工作方法都适用于地球化学研究，但又不限于此，地球化学工作还有一些专门的内容和要求。

0.4.1 地球化学野外工作方法

1．宏观地质现象的时空结构观察　在原有地质工作基础上查明区内地层、岩体、构造变动，以及矿化和蚀变现象的空间展布，时间顺序，相互关系的性质；各种地质体的空间产状、延深、侧伏；岩体的分期分相，蚀变分带，矿化分期等现象。应特别注意地质体的定量估计。总之，一切基础地质资料都有地球化学意义。

2．野外地球化学问题研究　野外直观的地球化学现象的观察和研究，能解决许多问题，是室内研究所不能代替的。这就要求野外工作中注意观察地质体物质成分、作用物理化学条件，以及直观化学反应现象。如岩体矿物成分，地层的岩性，矿脉和蚀变带的矿物组合和交替规律；直观化学反应现象，如矽卡岩化，脉旁蚀变，矿物的氧化作用等。一些

标型矿物及常见矿物中杂质元素的存在表现在晶形、颜色、比重、光泽等的变化，都能提供一定的地球化学信息。构造断裂、接触带等提供流体迁移的通道，也是有利化学反应的场所；构造裂隙的性质（张性或压性）指示体系的开放程度及温度和压力梯度。总之，从野外观察可以得出对地球化学问题的初步认识，这是深入研究的基础，也是采样的依据。

3．地球化学样品采集　首先要根据研究任务的需要确定应作哪些室内研究测试项目；然后根据测区地质情况和工作条件选择最有效，又经济可行的测定方案和具体的采样对象（岩石、矿物、土壤等），样品布局、数量及原样重量。这一切都以对研究区地质特征的认识和测试方法技术的了解为前提。在样品的布局设计中应注意以下三个问题：

（1）样品的代表性：样品应有明确的代表性，代表野外观察中确定的某种产状的地质体，样品力求未受后期叠加，为采集有代表性样品，详细区分各地段后期叠加的程度是必要的；能保留原来化学成分和结构的残留体、捕虏体、稳定碎屑颗粒、残余斑晶等有重要意义。

（2）样品的系统性：为了从比较中说明问题。对研究对象空间上，时间上，不同成因产状的样品应构成一个系列。如围岩蚀变样品，除应包括各蚀变带的剖面以外还应采集未受蚀变的岩石。研究一个矿层，采样应包括上、下层位以及含矿层位的不含矿地段。

（3）样品的统计性：地球化学现象同其它地质现象一样有统计性规律，要定量地描述地质事实需用数理统计学方法。因此，具同样代表性的样品常由一组样构成。样品的数量根据研究的需要、地质体规模大小以及测试的难易程度而定。在地质多元统计中大子样 $n>50$，小子样 $n>15$。总的讲，样品数量愈少，采样的代表性要求愈高，分析测定的精度要求也相应提高。

0.4.2　室内研究方法

地球化学室内研究工作是多方面的，从常规的岩矿研究到复杂精密的测试，根据任务的需要和条件选择。

1．灵敏精确的分析测试方法　地球化学经常处理的元素含量为克拉克值的级次。因此，需要精密的分析技术，灵敏度一般要求达到 $10^{-4}\sim10^{-7}\%$。目前应用现代分析仪器可以获得一切地球化学研究需要的精度和灵敏度。如测金，用化学光谱法灵敏度可达0.1 ppb，中子活化法可达0.04ppb。

常用的分析方法有：发射光谱法、原子吸收光谱分析、火焰光谱分析、离子选择电极、极谱分析、X光荧光光谱、中子活化、等离子体光量计分析、质谱分析以及各种专项分析技术，如测汞、测金、放射性测量等。一个最佳的工作设计所选定的测定方法只要灵敏度满足需要，精度适当即可，避免盲目提高精度和过多的测试项目。

2．元素结合形式和赋存状态的鉴定和研究　对不形成独立矿物的元素，应研究其赋存状态。方法包括：晶体光学法、物性和物相分析法、X射线分析法、以及各种微区分析测定如电子探针等。还有一些专用的赋存形式研究方法，如偏提取法、电渗析法、放射性乳胶照象法等。

3．作用物理化学条件的测定和计算　包括测定法和计算法两类。如包裹体测温、测压技术；微量元素温度计，矿物温度计，同位素温度计等为测定和计算相结合的方法。作用热力学参数还应包括体系pH、Eh、f_{O_2}、盐度、离子强度、矿质浓度等参数计算。自然作用的时间参数应用同位素地质年代学等专门的测定和计算，给出地质事件的时间顺序

和作用进行的速率。

4．实验模拟自然作用 在实验室条件下重现自然作用过程。这里包括各种高温高压体系的专门设备的实验技术，以及大量的常温常压下的实验研究。实验地球化学使人们有可能考查地深、天体，以至地质历史中发生的地球化学过程。

5．观测资料的多元统计处理和计算 多元统计理论和电子计算机技术在地球化学研究中的应用，提高了资料整理的科学性、数据资料的利用率和计算工作效率；同时数学理论和方法的应用对深入揭示地球化学规律，科学地描述地球化学现象起到推动作用。目前对许多地球化学过程用数学模型化表述，地质现象的参数化，以及对多变量、多组反应的地球化学开放体系的数学模拟计算等方向都展示了极有吸引力的前景。

地球化学的研究方法和实验手段日新月异，要求初学者不断掌握，善于应用这些方法。但在实际工作中也要充分运用常规实验手段开展工作。

主要参考文献

〔0.1〕 武汉地质学院地球化学教研室，1979，《地球化学》，地质出版社。

〔0.2〕 南京大学地质学系，1979，《地球化学》，科学出版社。

〔0.3〕 涂光炽等，1984，《地球化学》，上海科技出版社。

〔0.4〕 中国科学院地球化学研究所，1982，《70年代地质地球化学进展》，贵州人民出版社。

〔0.5〕 魏菊英，1986，《地球化学》，科学出版社。

〔0.6〕 戚长谋、邹祖荣、李鹤年，1987，《地球化学通论》，地质出版社。

〔0.7〕 美国全国地球化学委员会，1973，《地球化学的发展方向》，中国地质科学院地质矿产所 编译，1978。

〔0.8〕 布朗洛，A. H.，1978，《地球化学》，中译本，地质出版社。

〔0.9〕 戈尔德施密特，V. M.，1954，《地球化学》，中译本，科学出版社。

〔0.10〕 克洛德热昂·阿尔莱格尔，吉恩·米夏德，1974，《地球化学导论》，中译本，地质出版社。

〔0.11〕 Henderson, P., 1982, Inorganic Geochemistry, Pergamon Press.

〔0.12〕 Krauskopf, K. B., 1979, Introduction to Geochemistry, Sec. Ed., McGraw-Hill Book Company.

〔0.13〕 Mason, B. and Moore, C. B., 1982, Principles of Geochemistry, Fourth Ed. John Wiley & Sons.

〔0.14〕 Тугаринов, А. И., 1973, Общая геохимия—краткий курс, Атомиздат, Москва.

〔0.15〕 Войткевич, Г. В. и Закруткин, В. В., 1967, Основы геохимии. Москва. Недра.

〔0.16〕 Щербина, В. В., 1972, Основы геохимии, Москва. Недра. 296с.

第一章　地球、地壳中化学元素的分布与分配

地球是太阳系的一个天体成员，它与整个太阳系具有成因联系及统一的物质组成。研究太阳系及地球等的成因和元素的起源具有重要意义，而且也为理解地球形成以后的演化历史，地质和地球化学作用过程的发展以及元素的迁移和分配规律提供必要的基础。

上世纪末，人们对于地壳的化学成分已经有了初步了解，并在本世纪初通过简单的光谱技术在一些恒星上发现许多种与地球上同样的元素，因而逐步产生了整个宇宙可能由相同的元素构成，并具有某种总体成因关系的想法。从此，研究元素丰度的工作就由地壳、地球扩大到太阳系和可以观察到的宇宙的其余部分。并且在天文学、天体物理学和核子物理学等的紧密配合下，朝向探索元素的起源、太阳系和地球等的形成与演化以及元素在地球内部的原始分布和以后的分异演化等方向发展。近年来，由于宇航技术的迅速发展，人们在上述各个领域中均取得了较大的进展。

由于放射性同位素年龄测定技术的应用及长寿命和短寿命放射性同位素研究资料的积累，人们已倾向认为太阳系的化学元素应起源于70—80 × 10^8a以前；而行星（包括地球）的形成则在46 × 10^8a以前，并且形成过程可能是在较短的时间间隔内完成；地球上第一次出现生命物质的时间大约在35 × 10^8a以前，而人类的出现仅为2Ma之前。在经典地质学中较详细研究过的地质时代仅为地球整个历史的最后5—6 × 10^8a。虽然地质时代应当包括时间更为悠久的前寒武纪（长达约40 × 10^8a），但是元素在地质历史之前，就已经历了漫长的演化和分异过程。元素的原始分布状态必然会深刻地影响着后来的地质历史时期中的地球化学过程。

1.1　太阳系的化学成分

太阳系由太阳、行星、行星物体（宇宙尘、彗星、小行星）和卫星所组成，其中太阳集中了整个太阳系99.8%的质量。

行星沿着椭圆形轨道绕太阳而运行。在它们中间可以划分两种类型：接近太阳的较小的内行星——水星、金星、地球、火星，也称类地行星；远离太阳的大的外行星——木星、土星、天王星、海王星和冥王星。在火星和木星之间存在着数以兆计的小行星（小行星带）。它们的大小相差极大，其中最大的谷神星直径达770km。据估计，直径大于10km的小行星有10^4个，而直径大于1m的则有10^{11}个。有些小行星的轨道是横切过行星的轨道。在陨落到地球上来的陨石中，已经发现有两颗的轨道曾位于小行星带内。

确定太阳系或宇宙元素丰度的途径计有：（1）直接分析测定地壳岩石、各类陨石和月球岩石的样品；（2）对太阳及其它星体辐射的光谱进行定性和定量测定；（3）利用宇宙飞行器对邻近地球的星体进行就近观察和测定，或取样分析；（4）分析测定气体星云和星际

间物质；（5）分析研究宇宙射线。

1.1.1 陨石的化学成分

陨石是落到地球上来的行星物体的碎块。它们可能起源于慧星，更加可能来自火星和木星之间的小行星带。陨石可由显微质点大小到具有几千公斤的巨块。据估计，每年落到地球表面的大约有500个陨石，其总质量可达3×10^6至3×10^7t。然而，每年见到其陨落，但又能找到的陨石仅5到6个。因为陨石既是能够代表地球以外的太阳系中其它天体的样品，而人们又能对陨石样品采用最先进的分析技术、获得最为精确可靠的数据。因此，直到目前陨石化学成分资料仍然是估定太阳系元素丰度以及推断地球和地球内部化学成分的最有价值的依据。

陨石具有多种多样的类型，从几乎全部由金属组成的类型，到几乎全部由硅酸盐组成的类型。对陨石进行分类是困难的，并且存在许多争论。通常根据其中的金属含量，首先将陨石划分为四种主要类型：

球粒陨石	石陨石	约含10%金属
无球粒陨石	石陨石	约含1%金属
石-铁陨石		约含50%金属
铁陨石		金属含量大于90%

表1.1给出了“陨落”和“发现”的上述四类陨石的数目（Mason, 1982）。其中“陨落”的陨石系指见其陨落而后又收集到的陨石；“发现”的陨石系指未见其陨落，但根据其构造、化学和矿物成分鉴别出的陨石。“陨落”的陨石具有更重要的意义，因为它们可为统计评估各类陨石的陨落频率和相对比例提供更可靠的基础。“发现”的陨石所提供的数据就带有很大偏向性，因为铁陨石较之其余类型的陨石更易于鉴别和更耐风化。而石陨石由于其特征类似于地壳岩石，故除非见其陨落，一般常被忽略。根据“陨落”陨石的数据，可以看出球粒陨石比其它类型陨石的分布要广得多。

表 1.1 “陨落”和“发现”陨石的数目和频率

（据Mason, 1982）

类型	“发现”的		“陨落”的	
	数目	频率（%）	数目	频率（%）
铁陨石	545	58.1	33	4.6
石-铁陨石	53	5.7	11	1.5
无球粒陨石	7	0.7	56	7.8
球粒陨石	333	35.5	621	86.1
总计	938	100.0	721	100.0

铁陨石由两种主要矿物组成，其一为铁纹石（kamacite——立方体心格子的α铁，又称自然铁），另一种为镍纹石（taenite——立方面心格子的γ-铁）。此外，常常还含有少量石墨、陨磷铁镍石（schreibersite, $(Fe, Ni)_3P$）、陨硫铬铁（daubreelite, $FeCr_2S_4$）、陨碳铁（cohenite, $(Fe,Ni)_3C$）、铬铁矿和陨硫铁等矿物。所以，除Fe和Ni外，在铁陨石

表 1.2 某些铁陨石的主要元素含量（重量%）

（据Moore等，1971）

陨　　石	六面体式陨铁	八面体式陨铁	富镍中陨铁陨石
产　　地	Coya Norte	Canyon Diablo	Tlacotepec
Ni	5.65	8.19	16.56
Co	0.40	0.44	0.69
P	0.29	0.34	0.04
C	0.004	0.026	0.004
S	0.032	0.009	0.004
Cu	0.014	0.028	10.001

中还含有少量（<2%）Co、S、P、Cu、Cr和C等元素（表1.2）。根据矿物晶体结构和Ni/Fe比值，铁陨石一般分出六面体式陨铁（hexahedrite）、八面体式陨铁（octahedrite）和富镍中陨铁陨石（ataxite）三个亚类。

石铁陨石大致由等体积的硅酸盐相和铁镍相组成，根据两相比例可划分出橄榄陨铁和中铁陨石。在橄榄陨铁中，橄榄石、陨硫铁和陨碳铁呈镶嵌状分布在铁镍金属之中，铁镍相中镍含量为10—15%。中铁陨石由大致相等的硅酸盐相和金属相组成，金属中含镍约7%。

球粒陨石的最大特征是含有球体，具有球粒构造。球粒一般由橄榄石和斜方辉石组成，而球粒间的基质常为镍铁、陨硫铁、斜长石、橄榄石、辉石等组成。按照矿物和化学成分，目前对球粒陨石进一步划分为：E群（顽火辉石球粒陨石）、O群（普通球粒陨石）和C群（炭质球粒陨石）三大群。普通球粒陨石又可按成分特征划分为三个亚群，即H(高铁)、L（低铁）和LL（低铁低金属）亚群。

炭质球粒陨石的特征是含有炭的有机化合物分子，并且主要由含水硅酸盐组成。按化学成分炭质球粒陨石可划分为Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ三种类型。炭质球粒陨石虽然十分稀少，但在探讨太阳系元素丰度方面却具有特殊的意义。现将各类球粒陨石典型代表的元素丰度列于表1.3中。

一个特别重要的炭质球粒陨石于1969年陨落于墨西哥北部，它叫做“阿伦德”（Allende）陨石，属于Ⅲ型炭质球粒陨石。其基质（～60%）呈暗灰色，主要由富铁橄榄石组成；其球粒有两种，一种富铁（～30%），另种富Ca、Al(～5%)，此外还存在着富Ca、Al的集合体。在阿伦德以及其它炭质球粒陨石（尤其CI型炭质球粒陨石）中，元素的丰度几乎同太阳中观察到的非挥发性元素的丰度完全一致（图1.1）。因此，炭质球粒陨石的化学成分目前已被用于估计太阳系中非挥发性元素的丰度。

1976年3月8日在我国吉林市郊区降落了一场世界罕见的陨石雨（收集到样品重约2700kg)。中国科学院即时组织了对吉林陨石的多学科综合研究，获得了多方面的丰硕成果。已经证明吉林陨石属高铁群（H）普通球粒陨石，它的平均化学成分列于表1.4中。

无球粒陨石不含球粒，常常比球粒陨石结晶粗得多。在成分与结构方面，许多无球粒陨石均与地球上的火成岩相似，因此它们可能是由硅酸盐熔体结晶形成。无球粒陨石可以分为贫钙（CaO 为 0—3%）和富钙两个群（或亚类）。其中钙长辉长无球粒陨石和古铜钙

表 1.3　各类球粒陨石中某些元素的相对丰度

（相对于Si = 10^6时的原子比值）

（据Д. Ж. Паример 和 Э. Андерс）

元　素	炭质球粒陨石 Ⅰ　型	炭质球粒陨石 Ⅱ　型	炭质球粒陨石 Ⅲ　型	普通球粒陨石	顽火辉石球粒陨石
Si	10^6	10^6	10^6	10^6	10^6
Mn	9300	6200	4900	6700	9500
Na	6.10^4	$3.5\cdot10^4$	$2.8\cdot10^4$	$4.2\cdot10^4$	$9.9\cdot10^4$
K	3200	2100	1700	3700	3300
Rb	6	4.1	2.8	5.2	—
Cs	0.37	0.21	0.06	0.53	—
Cu	920	570	480	250	670
Au	0.22	0.17	0.18	0.14	0.31
Ga	46	28	20	12	50
Ge	130	76	38	20	110
Sn	4.2	1.7	—	0.64	1.2
Sb	0.38	0.29	0.20	0.14	0.3
S	$5.1\cdot10^5$	$2.3\cdot10^5$	$1.3\cdot10^5$	$3.1\cdot10^5$	$3.1\cdot10^5$
Se	70	28	18	15	38
Te	6.8	3.1	1.6	0.75	4.0
Ag	0.95	0.33	0.29	0.091	0.70
Zn	1500	630	240	130	1000
Cd	2.1	1.2	0.56	0.064	3.7
Hg	16	5.3	1.4	1.1	0.38
F	3600	2500	1400	1100	1600
Cl	2000	2100	1800	41	3100
Br	21	6.2	6.1	0.49	8.5
I	1.4	0.63	0.025	0.58	0.39
Pb	2.9	1.3	0.81	0.06	1.7
Bi	0.16	0.19	—	$9.1\cdot10^{-4}$	0.063
In	0.22	0.10	0.043	$4\cdot10^{-4}$	0.14
Tl	0.18	0.13	—	$3.2\cdot10^{-4}$	0.089
Kr	$1.1\cdot10^{-4}$	$6.9\cdot10^{-5}$	$5.9\cdot10^{-5}$	$2.4\cdot10^{-6}$	$3.7\cdot10^{-4}$
Xe	$1.2\cdot10^{-4}$	$7.3\cdot10^{-5}$	$4.8\cdot10^{-5}$	$2.6\cdot10^{-6}$	$5.9\cdot10^{-4}$
H	$5.5\cdot10^6$	$3\cdot10^6$	$4.1\cdot10^5$	$9\cdot10^4$	—
C	$8.2\cdot10^5$	$4.5\cdot10^5$	$8.6\cdot10^4$	$1.1\cdot10^4$	$5.6\cdot10^4$
N	$4.9\cdot10^4$	$2.6\cdot10^4$	$7.5\cdot10^3$	800	—

长无球粒陨石分布最广。它们都属富钙群。

玻陨石（tekites）曾被认为是陨石类的物质，它们由富SiO_2的玻璃（SiO_2平均含量约75%）组成，类似黑曜岩，但化学成分与结构与黑曜岩相差很大。人们迄今尚未见到一个陨落的玻陨石，只是由于其特殊的形态和成分才认为是陨石。现在积累的许多有关资料，促使人们（Taylor, 1973; O'keefe, 1976）倾向把它们视为由于彗星或大型陨石冲击地球引起物质熔化的产物。

由于存在三类迥然不同的陨石——石陨石、石铁陨石和铁陨石，人们很自然地会设想陨石是来自某种曾经分异成一个富金属的核和一个硅酸盐包裹层的行星体，这种天体的破

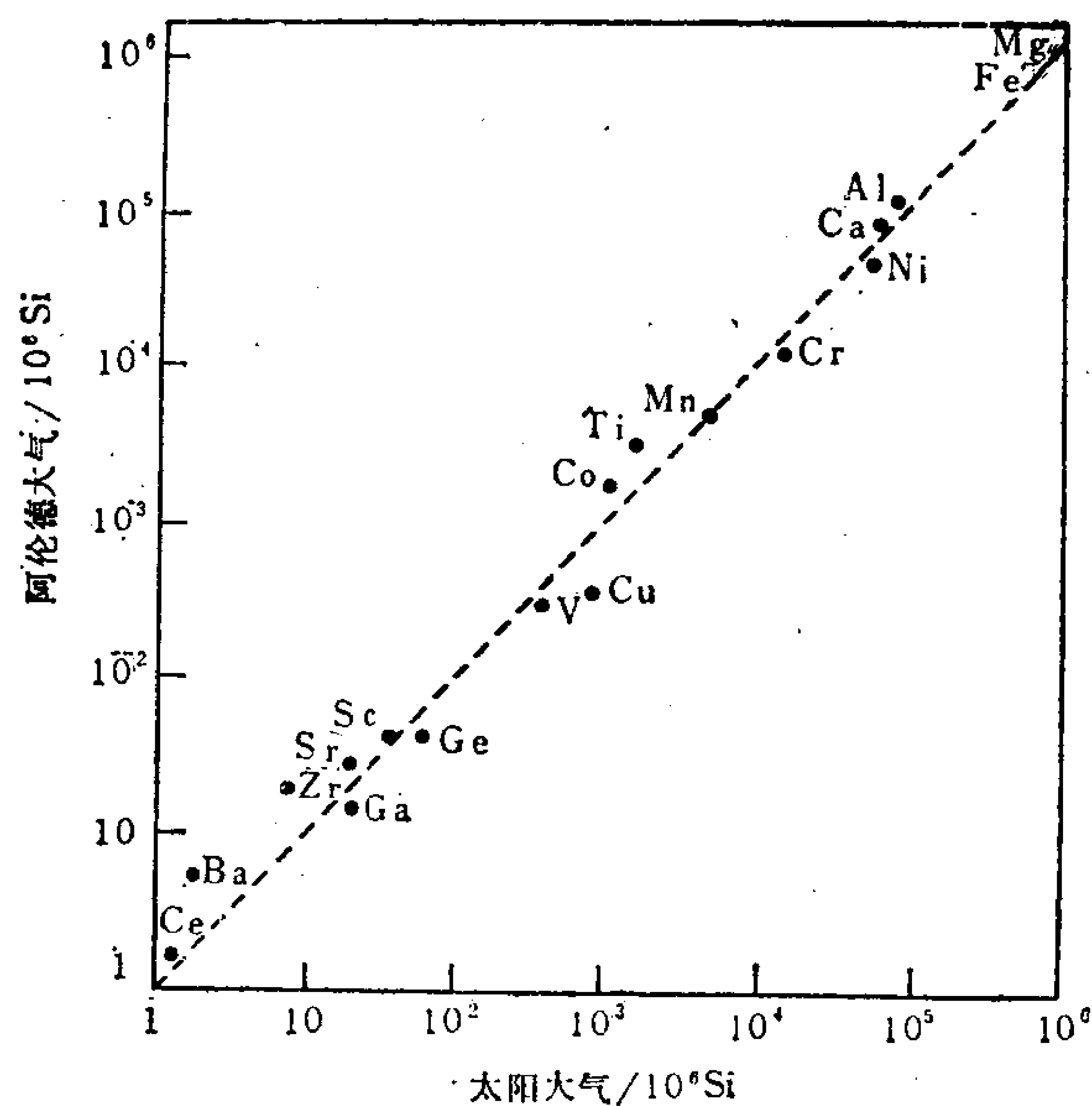


图 1.1 阿伦德炭质球粒陨石和太阳中非挥发性元素丰度
（对 10^6 硅原子标准化了的数值）间的关系
（据Mason，1975）

表 1.4 吉林陨石的平均化学成分

（重量%）

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO
37.20 (12)①	0.13 (12)	2.08 (9)	0.40 (12)	7.84 (11)	0.29 (12)	23.19 (12)
CaO	Na_2O	K_2O	H_2O^+	H_2O^-	P_2O_5	Fe^0
1.89 (12)	0.85 (12)	0.11 (12)	0.25 (11)	0.07 (4)	0.26	18.45
Ni	Co	Cu	FeS	总计		
1.71 (8)	0.07 (12)	0.019 (12)	5.70 (12)	100.71		

① （12）—样品数目　　　（欧阳自远等，1979，贵阳地化所）

裂就导致各类陨石的形成；其中石铁陨石来自该金属核与硅酸盐幔的界面，而各种石陨石则来自富硅酸盐幔的不同区域。这种设想就成为依据陨石资料，推测地球内部结构和化学成分的重要根据之一。

然而，现在已经有许多证据表明，由“一个母体形成陨石”的假说是不可取的。因为，不仅各类陨石具有不同的年龄，而在陨石群之间也存在年龄差异。再者，各群球粒陨

石和各种铁陨石之间均存在着成分间隔以及氧同位素（$^{18}O/^{16}O$ 和 $^{17}O/^{16}O$）比例的差别。这些事实亦表明，每群陨石应分别形成于不同的行星母体。火星与木星之间的小行星带中存在众多的小行星，确实可以成为陨石的来源。

关于小行星的早期特征及形成问题，目前还了解甚少。前面已论及，许多无球粒陨石呈现出有自硅酸盐熔体（岩浆）派生的特征，而球粒陨石，尤其是球粒的存在就难于用此方式加以解释。某些学者（诸如 Arrhenius 和 Alfven, 1971；Blander 和 Abdel-Gawad, 1969）认为，在明显热的非平衡条件下，从热的、低密度和部分电离的气体中直接凝聚出固态物质，可能就是形成球粒陨石的机制。利用这种机制可以较好地说明球粒的存在以及其它结构方面、矿物学上和化学上的特征。换一句话说，球粒陨石可能代表着行星由之聚集形成的微星物质的碎块，而其它类型陨石似乎可能为球粒陨石成分的物质经部分或完全熔融和分异发展形成。

1.1.2 行星及月球的化学成分

1. 行星的化学成分　行星表层温度较低，缺乏原子光谱的激发条件，排除了应用光谱测定其成分的可能性。因而过去人们只能通过一些间接方法对行星物质获取某些肤浅的认识。但近来，由于运用各种宇宙探测器对行星大气进行探测，使人们对行星大气化学成分的了解，得到迅速的增长（表1.5）。

由表可见，类地行星与远离太阳的外部行星的大气层，其成分存在明显的差别，内行星比较缺乏原始星云中的气体组分（H、He等），而外行星却富集这种组分。

对于行星内部结构和化学成分，目前仅能根据间接方法获得的某些资料进行理论推测。例如，根据天体力学定律进行计算，可以得出各个行星的质量，同时借助于望远镜观察和宇宙飞船摄像可以知道各个行星直径的大小。在已知质量和直径为基础，就可精确地计算出行星的平均密度（表1.6）。

如果假定陨石为小行星碎块，并设想行星是由类似铁陨石和石陨石的镍-铁相和硅酸盐相所组成，那么我们就可依据行星体积和平均密度的资料，估计出各个行星内镍-铁相与硅酸盐相的比例。一般情况下，当行星的大小可以互相比较时，平均密度较大的行星应较之密度较小的行星具有更大的镍铁对硅酸盐的比值，即行星的镍铁内核愈大（表1.6）。列诺利兹（P. Рейнолдс）和萨麦尔斯（A. Саммерс）曾按这种原则计算出各内行星和月球的金属内核半径同各该星体整体半径的比值：水星　0.8，金星　0.53，地球　0.55，火星　0.4（图1.2）。

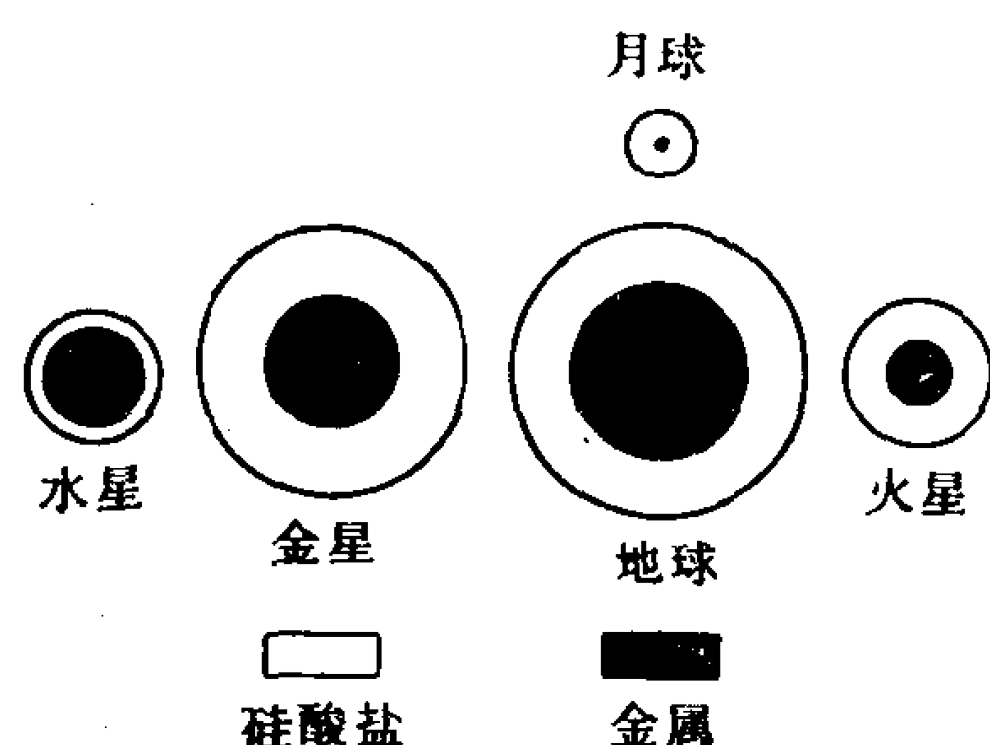


图 1.2　内行星中硅酸盐相与金属相的比例（示意）

对比表1.6和图1.2可以看出：（1）在内行星成分同其与太阳的距离之间存在着某种粗略的规律，即行星愈靠近太阳，它的金属铁含量愈高，这是有待于从理论上阐明的一条宇宙化学规律。（2）地球和金星的化学成分可能是十分相近的，因为它们具有很相似的直径和平均密度。（3）由火星和月球的平均密度看来，它们应该在化学成分上属于同一类型的天体。

外行星的平均密度（大约在0.7—2.47范围内）要比内行星的小得多。根据这一事实，人们推测在

表 1.5 行星大气层的特点

（据涂光炽等汇编资料，1982）

行星	探测器	大气层概况	大气的主要成分	大气压与表面温度	高层大气	其它
水星	水手—10	很稀薄的大气层	Ar，Kr，Xe，He，H,O,C,Ne等	<0.003×10^5Pa 600—700K		
金星	水手—2、5、10 金星—3*、4*、5*、6*、8* 先躯—12、13	表面为云层覆盖，具有浓密大气层	CO_2 约95% N_2 4.5% H_2O约1% O<0.1%	约100×10^5Pa 650—700K	主要由H组成，而D很少	表面具有明显的温度效应
地球		大气层	$N_2$78.1%　Ar0.93% $O_2$21.0%　Ne18ppm $CO_2$300ppm　$CH_4$1.5ppm H_2O	约1×10^5Pa 240—320K	电离层(50—1000km）地球有一个由H、He组成的长 1000km以上的地冕	
火星	火星—1、3*、4、5、6 水手—4、6、7*、9 海盗—1*、2*	薄层大气层，低云层由水一冰组成，大气中CO_2不凝结成各种云，高云层由凝结的CO_2组成	海盗发现火星大气由：$CO_2$95%，He3% ^{14}N与^{15}N为2～3%，^{40}Ar1～2%，O_2为0.3% 以及H，N_2^+，CO，CO_2^+，CO^+，CN，Kr，Xe组成	0.005—0.007×10^5Pa 203—295K	很薄的电离层	火星表面在低洼处有一层薄的雾霭，表明土壤有水蒸气排出
木星	先躯者—10、11 水手—11、12	湍动的大气层在H，He的液态层之上，大气层内出现有温度饱和大红斑	H_2，He，NH_3，C_2H_2，D/H约2.1×10^{-5}	0.01—0.5×10^5Pa 130K		木卫1有电离层和稀薄大气层，在轨道上还发现有氢云和钠蒸气云
土星	先躯者—11 水手—11、12	约100km厚的大气层	NH_3，CH_4（少量） H_2，He	0.05—0.5×10^5Pa 125K		
天王星			CH_4，NH_3，H_2等	约70K		
海王星			CH_4（少量），NH_3，H_2	约56K		

* 在行星上软着陆的宇宙探测器

表 1.6　行星与月球的内部构造

（据涂光炽等汇编资料，1982）

行　星	平均密度 (g/cm^3)	平均直径 (km)	壳	幔	幔核边界的温度和压力	核
水　星	5.46	4864	硅酸盐壳厚约500km	固体硅酸盐幔厚约200km	1400—2000K 约100×10^8Pa	铁镍核，可能是熔融铁镍，半径约1700—2000km
金　星	5.26	12112	硅酸盐可能还有碳酸盐的岩石圈，厚约100km	硅酸盐幔，可能上幔熔融而下幔已固化，厚约3000km	约4000K 约1400×10^8Pa	可能是熔融的铁镍核，半径约3000km，少量 FeS 和K可能加入内核，Si可能加入外核
地　球	5.52	12740	硅铝壳，厚约5—65km	铁镁硅酸盐幔，上地幔厚约，1000km，下地幔厚约1900km	约4000K 约1400×10Pa	铁镍核，半径约 3471km，Si 可能加入外核（外核距地表为2900—4980km）内核半径约1400km
月　球	3.65	3594	月壳，厚约60km	铁镁硅酸盐幔，厚约1000km		可能为含铁-硫化铁硅酸盐核，没有铁镍核，半径约为700km
火　星	3.96	6740	硅酸盐壳，厚约200km	硅酸盐幔厚约2000km	1000—1500K 250—300×10^8Pa	可能为铁-硫化铁核，K 可加入硫化物相中，核的半径约为1200km
木　星	1.33	139800	由液态氢(78%)和液态氦(22%)组成，表层为23000km厚的高压液态氧区和氢氧混合过渡层，23000—27000km 为 3001×10^9Pa，1100℃ 的高温过渡区，27000—55000km为氢海和液态金属氢区域，55000—70000km为硅酸盐核			固态硅酸盐核，温度约 3 万度，核的半径约15000km
土　星	0.70	117000	由H_2(63%)和He(37%)组成，表面还含有NH_3^+和NH_4SH等组分			
天王星	1.24	46600	由H_2，NH_3或 He 的金属组成			
海王星	1.66	44200	与天王星相似			
冥王星	1.50	6000				

这些巨大行星中气体应占较大比例。根据各种资料判断，氢及其化合物应是主要成分。

2．月球的化学成分 近年来，由于美国的宇宙登月仓《阿波罗—11、12、14、15、16和17》和苏联的宇宙自动站《月球—16、20和24》的飞行，人类已成功地自月球采集回380多公斤的月球表面物质的样品。其中包括结晶岩石（具岩浆岩结构）、未胶结的微粒物质（亦称“月壤”）以及角砾岩和显微角砾岩。通过对月球物质的精确分析测定以及宇宙飞行所获取的其它大量资料，人们对月球的认识已深入得多了。

整体说来，月球是由硅酸盐组成的固态球体，它不存在大气圈。月球的平均密度为 3.33g/cm^3，而其表面岩石的密度为3.1—3.2g/cm^3。平均密度与表面岩石密度之间差异不大，这说明月球物质的分异是相当弱的。

初步查明，“月海”区的岩浆岩大多是玄武岩或显微辉长岩，它们主要由钙质斜长石、单斜辉石和钛铁矿三种矿物组成，此外还常含有少量橄榄石（特别在较细粒的岩石中出现）。月球高原的岩石含有比“月海”岩石多得多的斜长石，它们一般是斜长岩、橄长岩、苏长岩或富斜长石的辉长岩。除上述斜长辉长岩和玄武岩两大岩类外，在月球表面还存在着一种未见于地球上的特殊岩石，叫做克里普岩（Kreep)，是一种富含钾、稀土元素和磷的岩石。

现将月球岩石样品的分析结果列于表1.7中。

表 1.7 某些月岩的主要元素和组分的含量（%）

（据Henderson，1982，资料来源：Taylor，1975；Vaniman和Papike，1977）

组　　分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO_2	44.2	46.1	40.5	40.5	46.6	48.7	44.3	44.5	43.7	46.6	48.0
TiO_2	2.26	3.35	11.8	10.5	3.31	0.50	0.06	0.39	0.17	1.25	2.1
Al_2O_3	8.48	9.95	8.7	10.4	12.5	11.4	35.1	26.0	22.7	18.8	17.6
FeO	22.5	20.7	19.0	18.5	18.0	19.0	0.67	5.77	4.9	9.7	10.9
MnO	0.29	0.28	0.25	0.28	0.27	0.26	—	—	0.07	—	—
MgO	11.2	8.1	7.6	7.0	6.71	9.4	0.80	8.05	14.7	11.0	8.70
CaO	9.45	10.9	10.2	11.6	11.82	1.02	18.7	14.9	31.1	11.6	10.7
Na_2O	0.24	0.26	0.50	0.41	0.66	0.15	0.80	0.25	0.39	0.37	0.70
K_2O	0.03	0.071	0.29	0.096	0.07	0.04	—	—	—	0.12	0.54
P_2O_5	0.06	0.08	0.18	0.11	0.14	—	—	—	—	—	—
S	0.05	0.07	—	—	0.06	—	—	—	—	—	—
Cr_2O_3	0.70	0.46	0.37	0.25	0.37	0.60	0.02	0.06	0.09	0.26	0.18
总量	99.5	100.3	99.4	99.7	100.5	100.25	100.5	99.9	99.8	99.7	99.4

1．橄榄玄武岩（阿波罗—15）；2．石英玄武岩（阿波罗—12）；3．高钾玄武岩（阿波罗—11）；4．低钾玄武岩(阿波罗—11)；5．铝质月海玄武岩（阿波罗—12）；6．VLT玄武岩(阿波罗—17)；7．高原斜长岩；8．高原斜长辉长岩；9．高原橄长岩；10．低钾 Fra Mauro 玄武岩；11．中钾 Fra Mauro 玄武岩

根据现有资料，已经大致估计了月岩中元素丰度的级次（表1.8）。

将上述数据同地球和陨石的相应资料相比较，就可发现月岩中碱金属和许多挥发性元素（Bi、Hg、Zn、Cd、Tl、Pb、Ge、Cl和Br）较贫，然而却富含耐熔元素，诸如Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Sc、Zr、Nb、Mo、Y及稀土元素。这种成分特征反映了月岩形成于高温条件之下，并且说明月球同地球在化学成分上不属于同一类。这一事实动摇

表 1.8 月岩中元素的丰度

（以数值级次表示）（据Войткевич和Закруткин综合资料，1976）

丰度级次%	元素
>10	O Si Fe
1—10	Ca Mg Al Ti
10^{-1}—1.0	S Na K Cr Mn
10^{-2}—10^{-1}	C N P Cl Sr Y Zr Ba
10^{-3}—10^{-2}	F Sc V Co Ni Zn Nb La Ce Pr Nd Sm Gd Dy Er Yb Hf
10^{-4}—10^{-3}	Li Be B Cu Ga Rb Ge Tb Ho Tm In Ta

了月球是由地球抛出的一部分物质所形成的假说，同时支持了月球原是太阳系中的一个小行星或其它物体，后来被地球所捕获的观点。

研究月球表面岩石的年龄已证明，月壳应形成于45×10^8a以前，接着于39×10^8a前就开始发生角砾岩化和后来的强烈变质作用。月球高原区的岩石常常具有39和40×10^8a的年龄，并且月球多处被大的陨石撞击。其历史可追溯到39×10^8a以前。从地层关系看"月海"区玄武岩常较高原岩石年青些，同位素年龄资料亦证实了这一点。然而整个"月海"区的岩石均是形成于39×10^8—31×10^8a这一时期内。因此，月球表层均由十分古老的岩石形成。

由于月球实际上缺少大气圈和水圈，所以月球表面不存在地球上的那种风化作用。月球表层岩石的破碎和角砾岩化，均主要系陨石的撞击和较大的昼夜温差（150℃）所致。所以月球表层很少受到以后作用的干扰，而基本保留了其古老的面貌。这使得月球表层的研究能为了解地球早期的历史提供有意义的线索。

1.1.3 太阳的化学成分

太阳是炽热气态物质的球体、其直径为1,391,000km，质量等于1.983×10^{33}g，相当于地球质量的333,434倍。太阳的平均密度为1.41g/cm³，表面温度达6000K。由于太阳上存在着热核反应，每分钟从一平方厘米太阳表面能幅射出375859.48J能量。根据太阳具有那样高的温度，可以推断它的物质具有通过热运动而强烈均匀化的条件，从而认为太阳大气圈的化学成分可能同太阳中心部分的成分相差不大。

由于太阳表面温度极高，各种元素的原子都处于激发状态，并不断地幅射出各自的特征光谱。太阳光谱的谱线数目和它们的波长主要取决于太阳表层中所存在的元素，而这些谱线的亮度（它们的相对强度）则取决于以下几种因素：元素的相对丰度、温度、压力和其它条件。在温度和压力固定的条件下，元素的丰度愈大，则谱线的亮度愈强。因此，通过测定太阳光谱中不同波长谱线强度，就可得到太阳中元素的丰度。

截止目前，在太阳中已经发现了85种元素。关于还有些元素尚未被发现的原因，多数人认为是由于那些元素在太阳表层中的丰度过低，现有的光谱分析技术还不能检出它们所致。

太阳表层中分布较多的元素的丰度列于表1.9中。其中元素丰度值表示为相对于10^6个硅原子的各该元素的原子数。选择硅做为标准是因为它是分布广且挥发性又小的元素之

表 1.9 太阳表层的元素丰度(对Si = 10^6原子的标准化数值)

(据Ross and Aller, 1976)

1	H	2.24×10^{10}	26	Fe	7.08×10^{5}	59	Pr	0.102
2	He	1.41×10^{9}	27	Co	1.78×10^{3}	60	Nd	0.380
3	Li	0.22	28	Ni	4.27×10^{4}	62	Sm	0.12
4	Be	0.032	29	Cu	2.57×10^{2}	63	Eu	0.1
5	B	<2.8	30	Zn	6.31×10^{2}	64	Gd	0.295
6	C	9.33×10^{6}	31	Ga	14	66	Dy	0.257
7	N	1.95×10^{6}	32	Ge	70.8	68	Er	0.13
8	O	1.55×10^{7}	37	Rb	8.91	69	Tm	0.041
9	F	8.12×10^{2}	38	Sr	17.8	70	Yb	0.2
10	Ne	8.32×10^{5}	39	Y	2.82	71	Lu	0.13
11	Na	4.27×10^{4}	40	Zr	12.6	72	Hf	0.14
12	Mg	8.91×10^{4}	41	Nb	1.8	74	W	1.1
13	Al	7.41×10^{4}	42	Mo	3.24	75	Re	<0.01
14	Si	1.0×10^{6}	44	Ru	1.51	76	Os	0.11
15	P	7.08×10^{3}	45	Rh	0.562	77	Ir	0.16
16	S	3.6×10^{5}	46	Pd	0.71	78	Pt	1.26
17	Cl	7.1×10^{3}	47	Ag	0.16	79	Au	<0.13
18	Ar	2.2×10^{4}	48	Cd	1.59	80	Hg	<2.8
19	K	3.24×10^{3}	49	In	1.00	81	Tl	0.18
20	Ca	50.1×10^{4}	50	Sn	2.2	82	Pb	1.91
21	Sc	24.5	51	Sb	0.22	83	Bi	<1.8
22	Ti	2.51×10^{3}	55	Cs	<1.8	90	Th	0.035
23	V	2.34×10^{2}	56	Ba	2.75	92	U	<0.99
24	Cr	1.15×10^{4}	57	La	0.302			
25	Mn	5.89×10^{3}	58	Ce	0.794			

一。

由表列数据可见，太阳中元素丰度方面的最显著特征是氢和氦具有极大的丰度值，这两种元素的原子几乎占了太阳全部原子数目的98%。

1.1.4 星际物质和宇宙射线的化学成分

星际物质为分布于星际空间中的极稀薄的气体和极少量的尘埃；并被视为形成新星的物质。它代表着宇宙中最少遭受分馏的物质，本应成为确定元素宇宙丰度的最有前景的基础。然而遗憾的是，这种物质的总成分是不可能进行定量分析的。

在地球轨道附近的行星空间中，$1cm^3$约含有五个正离子（绝大部分为质子）和五个电子以及氦、碳、氮、氧和重元素的核等。行星际空间还充斥着来自银河系空间、太阳风及行星等的电磁波。

宇宙射线是来自宇宙空间的高强粒子流，主要由质子、α粒子、其它较重元素的原子核以及电子、中微子和高能光子（X射线和γ射线）所组成。其中氢原子核—质子约占87%，氦原子核—α粒子约12%，其余为Li、Be、B和C、N、O的原子核及少量的重原子核。宇宙射线粒子的平均能量为10^{10}eV，已探测的最高能量为10^{20}eV。大气层边缘处宇宙射线的强度约为1粒子每平方厘米。

宇宙射线粒子进入地球大气后，同大气中的原子发生作用，能量逐渐损失。一般把同大气作用前的宇宙射线称为初级宇宙线。把作用后的粒子及作用中产生的各种粒子称为次

级宇宙线。因此，宇宙射线随着与大气中原子的作用，而不断改变其能量与成分。一般在大气层上部表层，主要成分是核子；在高度为5—17km的大气层中，主要是正、负电子和光子；大气层下部至地下，主要是次级粒子衰变所产生的高能μ介子。在海平面附近，次级宇宙射线的强度约为1个粒子每平方厘米。

1.1.5 太阳系的元素丰度及元素的起源

1．太阳系的元素丰度及其规律　在陨石、太阳和行星物质的化学成分的基础上，戈尔德施密特（1937）首次计算和汇编了元素和同位素的“宇宙”丰度，即太阳系的元素丰度。H、He和其它挥发组分主要依据太阳和其它恒星光谱分析资料，而其余的元素丰度多数是依据陨石物质的测定数据。分布广的非挥发性元素（例如Si）在两类数据间的部分重叠被用来将两种来源资料结合起来。到了五十年代，休斯和尤里（Suess和Urey，1956）及卡麦隆（1959）又分别发表了“宇宙”元素丰度表。休斯和尤里的丰度值是半经验性的，其得出部分是根据实际测定的数值，另一部分是根据核稳定性的考虑。卡麦隆估计元素“宇宙”丰度则更多地依据核成因的理论，然而由于缺少必要的物理数据，最后他不得不对许多元素采用休斯和尤里的丰度数字。一般说卡麦隆的元素“宇宙”丰度同休斯—尤里的值是相似的。后来卡麦隆（1968、1973）根据Ⅰ型炭质球粒陨石中元素的浓度又编制了更为可靠的元素“宇宙”丰度表。由于近年来关于陨石化学成分的高质量的数据不断增

表 1.10　原始太阳系元素的丰度（对Si = 10^6原子的标准化数值）

（据 Cameron，1973，其中B的丰度据Curtis 1980）

1	H	3.18×10^{10}	28	Ni	4.8×10^4	56	Ba	4.8
2	He	2.21×10^9	29	Cu	540	57	La	0.445
3	Li	49.5	30	Zn	1.144×10^3	58	Ce	1.18
4	Be	0.81	31	Ga	48	59	Pr	0.149
5	B	0.94	32	Ge	1.5	60	Nd	0.78
6	C	1.18×10^7	33	As	6.6	62	Sm	0.226
7	N	3.74×10^6	34	Se	67.2	63	Eu	0.085
8	O	2.15×10^7	35	Br	13.5	64	Gd	0.297
9	F	2.45×10^3	36	Kr	46.8	65	Tb	0.055
10	Ne	3.44×10^6	37	Rb	5.88	66	Dy	0.36
11	Na	6.0×10^4	38	Sr	26.9	67	Ho	0.079
12	Mg	1.016×10^6	39	Y	4.8	68	Er	0.225
13	Al	8.5×10^4	40	Zr	28	69	Tm	0.034
14	Si	1.00×10^6	41	Nb	1.4	70	Yb	0.216
15	P	9.6×10^3	42	Mo	4.0	71	Lu	0.036
16	S	5.0×10^5	44	Ru	1.9	72	Hf	0.21
17	Cl	5.70×10^3	45	Rh	0.4	73	Ta	0.021
18	Ar	1.172×10^5	46	Pd	1.3	74	W	0.16
19	K	4.20×10^3	47	Ag	0.45	75	Re	0.053
20	Ca	7.21×10^4	48	Cd	1.48	76	Os	0.75
21	Sc	35	49	In	0.189	77	Ir	0.717
22	Ti	2.775×10^3	50	Sn	3.6	78	Pt	1.4
23	V	262	51	Sb	0.316	79	Au	0.202
24	Cr	1.27×10^4	52	Te	6.42	80	Hg	0.4
25	Mn	9.30×10^3	53	I	1.09	81	Tl	0.192
						82	Pb	4
26	Fe	8.3×10^5	54	Xe	5.38	83	Bi	0.143
27	Co	2.21×10^3	55	Cs	0.387	90	Th	0.058
						92	U	0.0262

多，这种进展揭示了Ⅰ型炭质球粒陨石可能代表其它类型陨石由之分馏形成的原始物质的成分，并使得许多学者提出了将Ⅰ型炭质球粒陨石当做太阳系由之形成的原始物质以及建议应用这种陨石化学成分代表太阳系中非挥发性元素组成。

卡麦隆1973年的元素"宇宙"或太阳系丰度列于表1.10中，同时表示于图1.3中。如将新的丰度数据与早期的丰度数据进行对比，则可发现它们之间存在明显的相似性。因此，上述各方面来源的证据均为自相一致的，这可为判断太阳系元素丰度值的可靠性提供一种较好的标准。

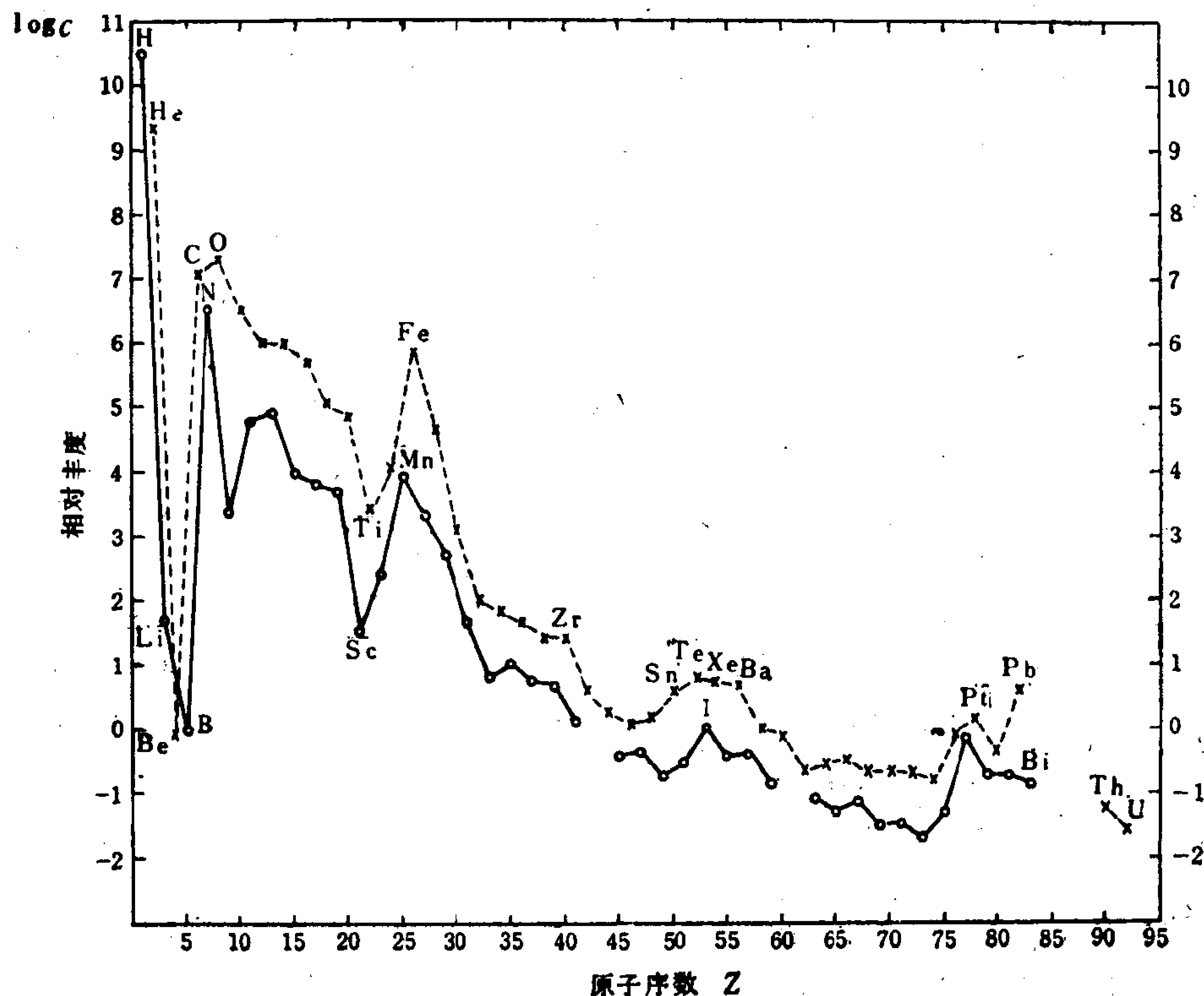


图 1.3 太阳系中元素的丰度

(Si = 10^6原子的标准化数值)

(据Cameron，1973；B的丰度据Curtis等，1980)

×一偶数原子序数的元素；

○一奇数原子序数的元素

分析太阳系元素丰度数据及图1.3，可以看出一种元素的丰度可以较之直接相邻元素的丰度高或低上百或上千倍，即元素在太阳系中的分布是极不均一的。然而，在太阳系元素丰度方面却存在一些明显的特征规律：

（1）元素丰度在原子序数较低的元素范围内，随原子序数增大呈指数迅速递减，而后在较重元素范围内（Z>45），几乎保持固定不变，即丰度曲线近于水平。

（2）原子序数为偶数的元素其丰度大大高于原子序数为奇数的相邻元素。同时具有偶数质量数（A）或偶数中子数（N）的同位素或核类的丰度也总是高于具有奇数A或N的同位素或核类。这一规律称之为奥多—哈根斯法则。

（3）H和He是丰度最高的两种元素。

（4）与He相邻近的元素，Li、Be和B具有很低的丰度。按较轻元素的丰度水平说它们是非常亏损的元素。

（5）O和Fe呈明显的峰出现在元素丰度曲线上，说明它们是过剩的元素。

（6）质量数为4的倍数（即α质点质量的倍数）的核素或同位素具有较高丰度。此外，还有人指出原子序数（Z）或中子数（N）为“约数”（2、8、20、50、82和126等）的核素或同位素分布最广，丰度最大。例如^{4}He（Z=2，N=2）、^{16}O（Z=8，N=8）、^{40}Ca（Z=20，N=20）和^{140}Ce（Z=58，N=82）等都具有较高的丰度。

通过对上述规律的分析，人们逐渐得出了如下的认识：在元素丰度同原子结构之间必定存在着固定的关系。后来，由于原子核壳层模型研究的进展，元素或同位素丰度方面的规律果然获得了理论上的初步阐明。

原子核由质子和中子组成，其间既有核力又有库伦斥力，当中子数和质子数比例适当时，核较稳定。具有最稳定原子核的元素一般分布最广。如在原子序数Z<20的轻核中，中子/质子=1时，核最稳定。由此可以说明$^{16}_{8}O$、$^{24}_{12}Mg$、$^{28}_{14}Si$、$^{40}_{20}Ca$的丰度都较大的原因。随着原子序数增大，核内质子间的斥力大于核力，核子的结合能降低，原子核就趋于不稳定，所以元素或同位素的丰度就要降低。偶数元素与偶数同位素的原子核内，核子倾向成对，它们自旋力距相等，而方向相反。量子力学证明，这种核的稳定性最大，因而这种元素与同位素在自然界一般分布较广。中子数等于“约数”的同位素，其原子核中的壳层为核子所充满，形成最为稳定的原子核，因而具有高的丰度。

为了更深入地阐明有关元素丰度的规律，我们不能仅仅静止地从原子核结构及其稳定性去找原因，而且还必须更广泛地联系元素起源和形成过程以及元素形成后的化学分异来考虑问题。例如，根据恒星合成元素的假说，在恒星的高温（$n\times10^{6}K$）条件下，可以发生有质子（H原子核）参加的热核反应，这使Li、Be和B迅速地转变为He的同位素^{4}He。因此，Li、Be和B丰度明显偏低就同它们在恒星热核反应过程中被消耗的历史有关。在内行星和陨石物质中气态元素（H_2、He等）的丰度极大地低于太阳系中各该元素的丰度。造成这种差别的原因，一般都归结为这些元素在行星和陨石母体形成或存在过程中逃逸到宇宙空间所致。

2．太阳系元素的起源　近年来，由于天体物理学、天文学、宇宙化学和核子物理学的迅速发展，人们已经了解到：（1）不同年龄的恒星具有不同的表面温度和光谱；（2）恒星主要能源系由恒星中的核反应所提供；（3）恒星演化到超新星阶段就会产生大规模爆炸，将大量物质抛入宇宙空间，成为后一世代星系的物质来源；（4）在人工核反应实验和核爆炸过程中可以产生数以千计的各种放射性和稳定同位素等等。正是这些广泛的科学实践，加上前述关于太阳系元素丰度的知识（特别重要的是关于H和He共占宇宙全部原子数目的98%的结论），才使比较完整的“恒星合成元素”的假说得以形成。

按照这一假说，元素的形成是由于伴随着恒星的演化过程发生了热核反应的结果，而构成所有元素的原始物质或原料则是过去和现在都在宇宙物质中占统治地位的H。

布尔比齐等（Burbidge等，1957）首先提出了元素由H为原料通过核反应合成的假说。他们的工作为元素随恒星演化顺序合成的现代学说奠定基础。按照现代理论，元素合成可能通过如下的过程和步骤：

（1）H“燃烧”形成He在最初某一时刻，由质子（氢的原子核）组成的气体因万有引力作用而被

引向一处，然后质子云发生凝聚而收缩，随着就释放出大量引力势能，引起温度的升高。当温度上升到大约10^6K时，H原子核的聚变就能发生，并产生出He：



$$^1H + ^1H \rightarrow ^2D + ^+\beta + \nu \text{（中微子）}$$



$$^2D + ^1H \rightarrow ^3He + \nu$$



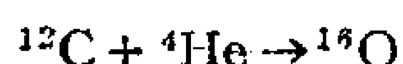
$$^3He + ^3He \rightarrow ^4He + 2^1H$$

在合成^{4}He的过程中不仅释放出能量，同时还释放出正电子，这就导致中子的形成，后者又产生出电子。氢“燃烧”一般发生于恒星的主序阶段（main sequence stage）。

（2）He“燃烧”当恒星内核的氢被“燃烧”完时，主序阶段就将结束而进入红巨星阶段，因热辐射造成恒星的外层膨胀和内部收缩。红巨星的产生和由于收缩而新加入到核心的H可进一步燃烧，最终使恒星核部温度增到足够高时，就开始了He“燃烧”过程而产生出C和O：



$$3^4He \rightarrow ^{12}C$$



$$^{12}C + ^4He \rightarrow ^{16}O$$

当恒星演化到此刻，^{1}H已转变为^{4}He，而^{4}He则转变为^{12}C和^{16}O，并伴随着聚集起某些^{14}N。

（3）随着恒星内部向核心区坍落而产生的更高温度和密度，造成另外一些核反应的发生，这些过程有时称之为α过程或C和O“燃烧”。这时^{12}C核反应形成^{20}Ne、^{23}Na、^{23}Mg和^{24}Mg，并同时产生一些新的α质点和质子。接着，^{16}O核发生反应而产生^{28}Si、^{31}P、^{31}S和^{32}S以及还可能通过有α质点、质子和中子参与的次级反应而形成某些Cl和Ar。

（4）当恒星进一步演化时，将发生Si“燃烧”或平衡过程（e-过程）。由于温度高，核反应的速度大大增加，以致原子序数大于^{28}Si的元素可以同Si处于平衡。一般认为这种过程就是合成Fe峰附近A = 28到A = 57之间丰度最大的核素的过程。随着铁族元素的产生，恒星就将完成了所有能供给它能量的反应，因为^{56}Fe位于每个核子结合能曲线的顶峰（图1.4），在^{56}Fe以前的核合成过程中聚变反应是放热反应，由于每种形成核的结合能均高于反应核的结合能。直到这个阶段Li、Be、B等元素均不能形成，因为在有质子参加的热核反应环境中，它们迅速转变为^{4}He。

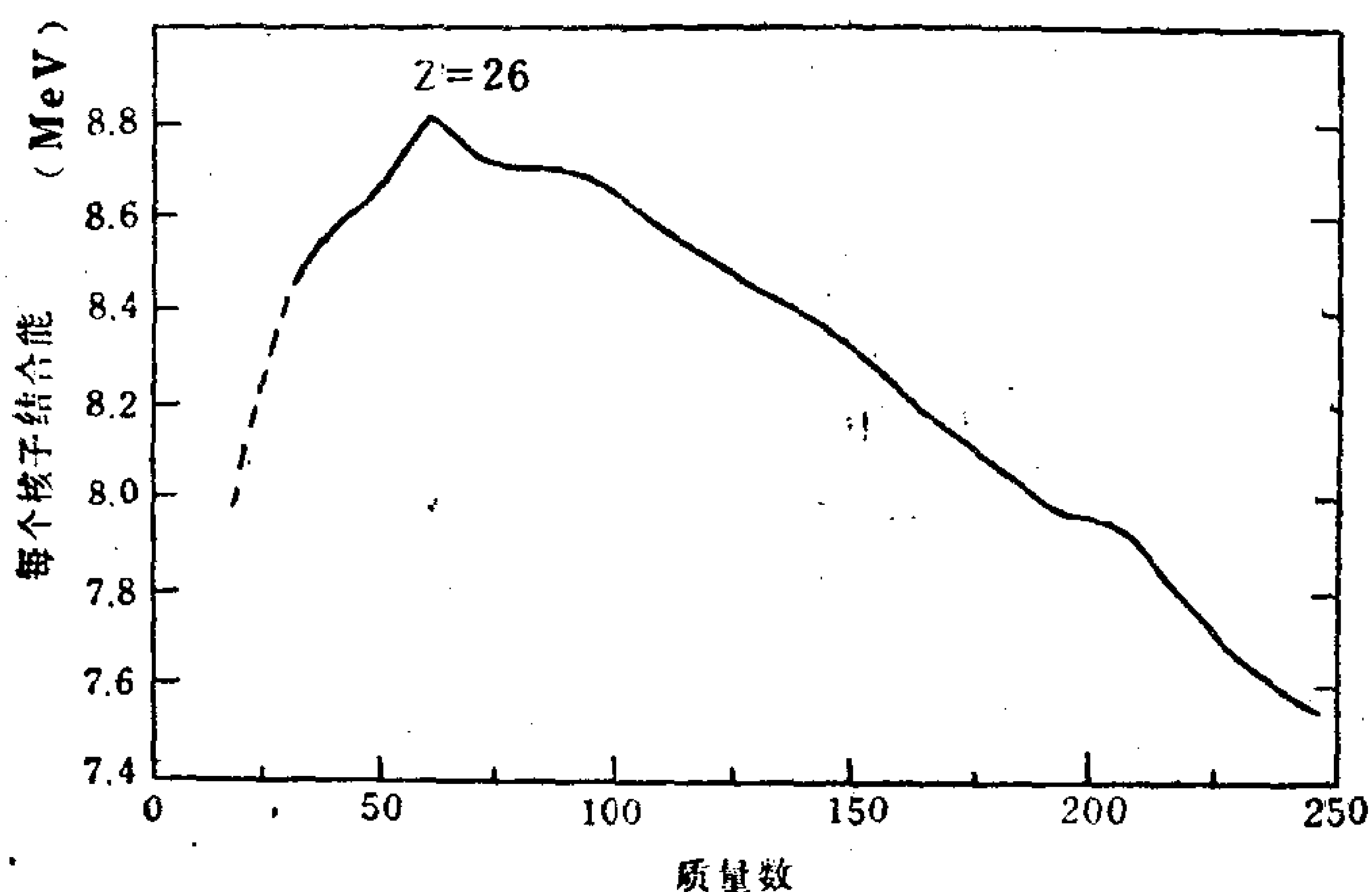


图 1.4　每个核子结合能（MeV）随质量数变化的曲线

（据Preston，1962）

经历了e-过程，恒星就已耗尽其内部的能量供应而变得不稳定，即进入超新星阶段。超新星可以发生强烈爆炸，将这些已合成的核（元素）抛入宇宙空间。

（5）中子捕获过程（S-过程）可能是合成重于Fe的元素的主要机制。中子显然是通过α质点作用于^{13}C、^{17}O或^{21}Ne所产生。慢中子捕获或S-过程能产生质量高的元素，直到^{209}Bi，但是许多种周期系中的核素被超越过去了。在S-过程中，中子加入的速率比产生核的β衰变速率慢得多。因此新产生的任

何一种不稳定的核，一般都在与下一个中子相互作用之前就发生了β衰变，结果转变为另一种元素的同位素（在周期表上向右移一位）。因此，一种元素的同位素可以通过S-过程连续形成，直到形成一种不稳定的同位素为止。接着β衰变就导致一种同量异位核素（一种新元素）的产生，而后者又成为进一步形成该新元素同位素的S-过程的靶子，直到出现另一种不稳定的同位素。在元素丰度曲线上，S-过程将在形成具有低中子捕获截面的稳定元素处产生峰值。

快中子捕获或γ-过程被认为是产生重于Bi的元素和形成富中子元素的机制。在这种过程中，中子在不稳定核发生β衰变之前就被捕获。这导致许多可以通过后来衰变形成某些元素的富中子的同位素的产生。γ过程所需的大量中子流在超新星爆炸过程中就可形成。这种爆炸提供了大量的中子流，并成为使所有已经合成的元素分散到宇宙空间的机制，以致它们可以成为第二代恒星形成的原始物质，并进行类似上述各种核合成过程的再循环。我们的太阳正是典型的第二代主序阶段的一颗恒星。

（6）快质子捕获或p过程，一般被认为是形成重元素较稀少富质子的同位素的机制。这种过程可能在超新星爆炸的外部发生。

在两个恒星世代之间，存在着多元素的气态星云（质子在其中占优势），当星云凝聚形成恒星（例如太阳）时，较重的物质可以形成固态集合体。在该恒星活动过程中，它能放出快质子，某些快质子可以轰击这些固态集合体。这种核碰撞就引起核聚变，其最终产物就是Li、Be和B的原子核。也有人将这些元素的产生归因于轻的高丰度C和O核素的蜕变，即x过程。因此，相对于其它低原子序数的元素说来，Li、Be和B形成的数量很少，成为亏损元素。

最后，上述微小的固态集合体能够聚集起来形成不同成分的行星。到这时核合成反应已经停止，而各种原子核将要吸引电子，于是化学反应终于开始发生。

1.2 地球的结构和化学成分

1.2.1 地球的结构和成分

地球和地壳是地球化学研究的主要对象或体系，了解地球内部物质的成分与状态是理解地壳中各类地球化学过程的基本前提。由于地球内部物质不能直接观察到，目前人们关于地球内部结构与物质成分和状态的观念都是依据间接资料，尤其是地球物理学资料建立起来的。

根据地震波传播速度在地球内部的变化和其显示出的间断面，以及地球内部物质密度等的不均匀分布，人们已得出地球具有层圈结构的认识，即地球是由地壳、地幔和地核等不同层圈组成。各层圈的划分与特征表示于表1.11中。

1. 地壳（A）　地壳为从地表到第一分界面（莫霍面）的地球表层。至少它的上部是人们能够直接观察的。关于它的基本特征及物质成分，现在已有了大体一致的认识。地壳是不均一的，其厚度各处不同。特别是大陆同海洋地壳之间存在明显差别。莫霍面的深度各处不一，在各大洋盆地中它位于海平面之下10—13km，而在大陆下面它常常处于海平面之下约35km处，但在造山带它可下降到最大深度（65km）。

在大洋盆地中大约有4km厚的水层，其下洋壳先为0.5—2km厚的未固结的沉积物，然后为玄武岩成分的物质（5—8km），直到莫霍面。

根据地震波提供的证据，曾经认为大陆地壳可分两层：上层具有花岗岩或花岗闪长岩成分，下层具有玄武岩成分。它们分别相当于硅铝层（富于Si和Al）和硅镁层（富于Si和Mg）。然而，近年来更精密的地震波研究、超深钻探索以及在许多出露的大陆区发现地质

表 1.11 地球层圈的特征

（据Henderson，1982）

	平均厚度 (km)	平均密度 (gcm^{-3})	体 积 ($10^{20}m^3$)	质 量 ($10^{23}kg$)	质量百分数 (%)	层 圈	界线深度 (km)	层圈特征
大气圈	—	—	—	0.000051	~0.00008		—	
水 圈	3.75	1.02	0.0138	0.0141	0.024		—	
地 壳	~17	2.8	0.1021	0.286	0.48	A	0①	不均一
							33	
地 幔	2883	4.5	9.00	40.16	67.1	B C D	（大陆的） 413 984	不均一 过渡带 可能均一
							2898	
地 核	3473 半径	11.0	1.76	19.36	32.4	E F G	4982 5121	均匀液体 过渡层 固态内核?
							6371	
整个地球	6371	5.52	10.8759	59.820	100.00			

① 大陆地壳的厚度是变化的，平均约33km；洋壳厚度为5—8km。

上的不均一性，而大大动摇了地壳的分层概念。现在认为大陆地壳是由沉积岩、变质岩、各类侵入岩和火山岩镶嵌组成，并且在物质平均成分上大概存在一种由浅到深的渐变趋势，在近地表处接近花岗岩成分而到深处变为辉长岩成分（Mason，1982）。还有人认为上地壳厚约8—12km，由偏酸性的火成岩和沉积岩组成；下地壳主要由麻粒岩、玄武岩等中酸性或中基性岩石组成，它在组成上比上地壳均一。上地壳K、Rb、U、Th等元素含量比下地壳富10倍，但Sr，Pb等在上、下地壳中含量则大体相近。在正常稳定的大陆壳下，地壳底部的温度为400—600℃，因此，物质处于固态。

2．地幔 根据布伦（1975）的地球模型，地幔被划分为B、C和D层。其中B层包含莫霍面以下的岩石圈部分和软流层（或低速层），一般深度范围为33—410km。B层通常被称为上地幔，但也有人将过渡层（C层，深度范围为410—1000km）亦划入上地幔的。D层（约1000—2900km）则为下地幔。

由于研究矿物和岩石在高温、高压下性质和变化的装备和技术的改善，人们对上地幔的了解已经加深。对于构成地幔的物质的鉴别主要依据以下三个方面：（1）在火山岩管中呈包体状的可能地幔岩石的样品；（2）高温、高压下矿物和岩石行为的实验研究；(3)元素丰度方面的知识。实验结果表明，只有三类岩石——纯橄榄岩（橄榄石）、橄榄岩(橄榄石和辉石）和榴辉岩（石榴石和辉石），正好具有依据上地幔中已测出的地震波速所指明的那种弹性。同时，球粒陨石物质的成分也基本上是含有少量斜长石的橄榄岩。加之，在火山岩（玄武岩和含金刚石的金伯利岩）中纯橄榄岩和橄榄岩的包体常常普遍出现，而榴辉岩包体则较少见。因此，一般认为地幔应主要由镁-铁硅酸盐组成。

至于莫霍间断面的性质，也曾存在着不同的意见。一种观点认为它是一种物理学的不连续面，是由于辉长岩成分的下地壳岩石相变为榴辉岩的结果，而榴辉岩具有较高的密度和基本上与辉长岩相同的成分。另一种观点则认为莫霍面为化学的不连续面，而上地幔具有超基性岩的成分（橄榄岩或纯橄榄岩）。然而，榴辉岩的密度（常约为3.4—3.6）显得

过高了，它在上地幔（密度范围3.32—3.65）中不可能占很大比例。上述指出的榴辉岩包体比较少见，也同这种分析相吻合。这部分地反映了含石榴石的岩石，例如榴辉岩，在高温和较低压力下的有限稳定性，同时还可证明上地幔的主体部分在性质和成分上都应与橄榄岩相接近。多数橄榄岩包体本身似乎并不代表上地幔物质的真实成分，因为它们一般含有的Ca、K、Sr、Ba及某些其它元素均太低了，以致不可能通过部分熔融产生玄武岩。所以，更可能的情况是，这些包体代表着玄武岩岩浆移去后的一种残留体。

基于上述考虑，林伍德（Ringwood，1966，1979）设想在岩石圈的橄榄岩部分（上地幔的上部）的下面上地幔具有3份橄榄岩和1份玄武岩混合物的成分，这种成分的岩石则谓之“地幔岩”（pyrolite）。通过分馏熔融，这种岩石将产生20—40%的典型玄武岩浆，并留下橄榄岩或纯橄榄岩的残余体。地幔岩的矿物成分随温度和压力而变化。因为上地幔中的地温在大陆和大洋之下相差很大，所以两种情况下的地幔岩的矿物成分也存在区域的差异。在前寒武纪地盾之下，上地幔在相当深度上是由含有少量榴辉岩析离体的纯橄榄岩或橄榄岩组成；而在大洋区之下，上地幔上部很薄，且由角闪岩（橄榄石和角闪石）组成（图1.5）。在纯橄榄岩—橄榄岩带之下为较低密度的地幔岩带（在100—150km深度上）。这个带的存在已由地震波低速带的发现所证明。这个带的特征是存在某种由硅酸盐物质通过部分熔融（～1%？）而形成的液体，因此这造成地震波的低速。

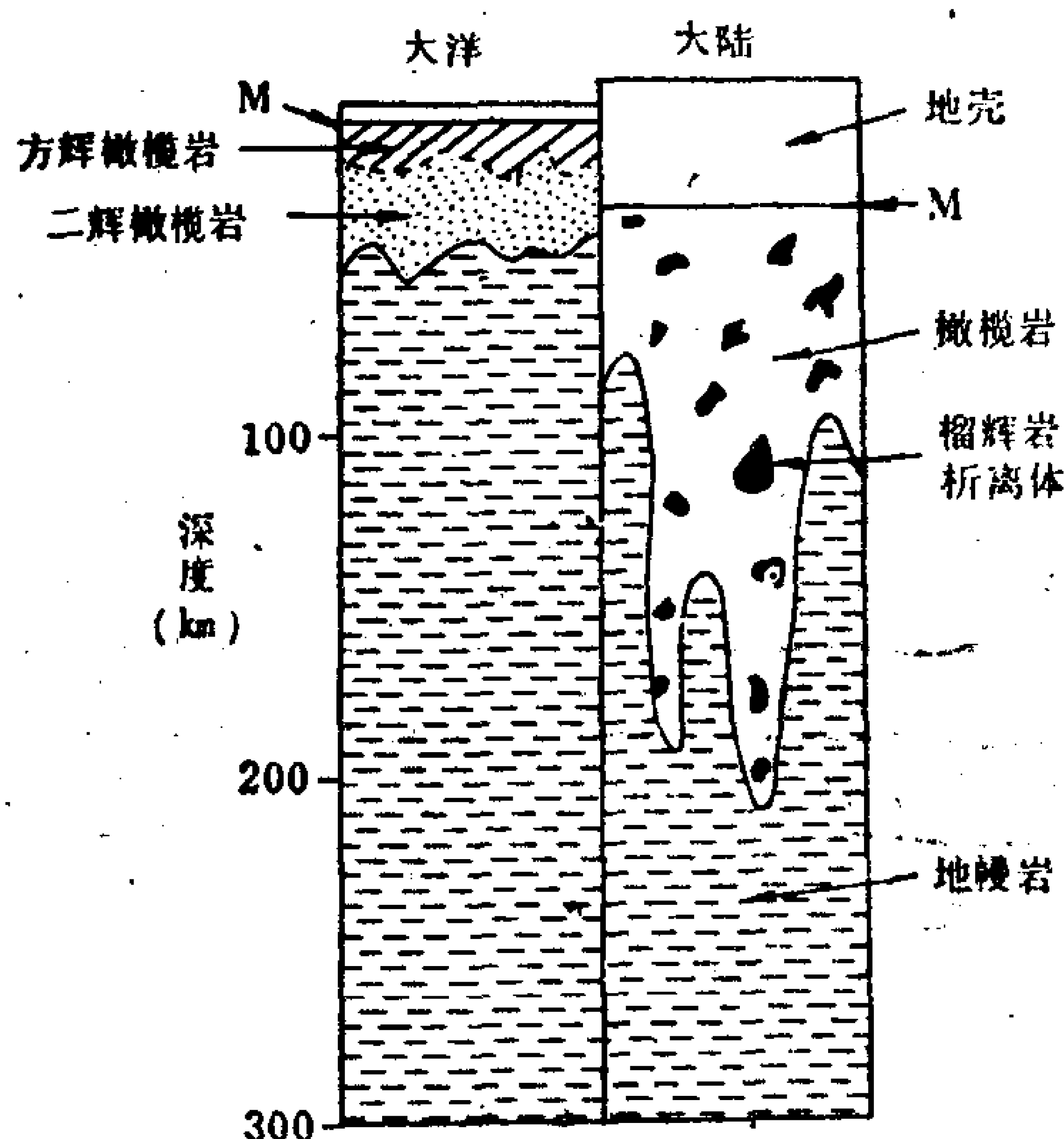


图 1.5　上地幔的化学分带模型
（据Ringwood，1979）

地幔岩模型也有不足之处，它不能说明火山活动所伴随的大量挥发组分（H_2O、Cl、S等）是如何产生的。同时关于榴辉岩和二辉橄榄岩在上地幔中的重要程度仍是争论的问题。这些岩石中有些含有少量（百分之几）的含水矿物，诸如金云母等，这些矿物均容纳有许多种挥发元素。

过渡层（C）占据了几乎600km的地球厚度，在该层范围内发生着地幔物质的明显改造。这点可由下列事实反映出来：岩石密度和导电性明显增长，地震波速增大到最大值，在此带的中部（700km）产生着大量深源地震。

关于此层的性质存在着不同的设想。曾经有人认为这里密度的迅速增长是同重金属（尤其是Fe）含量增高有关。但现在看来这种观点并不符合实际，因为Fe含量的增大应导致地震波速的减小。目前，更多人倾向认为在过渡层中发生着物质（硅酸盐矿物）的同质多象转变，因此并不伴随着化学成分的明显变化。例如，林伍德设想在过渡层中发生着以下变化：


$2MgSiO_3$（顽火辉石）←Mg_2SiO_4（镁橄榄石）+ SiO_2（斯石英）


Mg_2SiO_4（斜方晶系）→Mg_2SiO_4（等轴晶系尖晶石型结构）


Mg_2SiO_4（尖晶石型）+ SiO_2（斯石英）→$2MgSiO_3$（钛铁矿型结构）

Mg_2SiO_4（尖晶石型）→$MgSiO_3$（钛铁矿型）+MgO（方镁石）这些同质多象转变已被实验研究所证实，并予料它们在过渡层的温度、压力条件下将会发生。

下地幔（D）位于1000和2900km深度之间，它似乎是均一的。现设想它是由具有钛铁矿结构的（Mg，Fe）SiO_3和方镁石（Mg，Fe）O的混合物所组成。据估计，下地幔的Fe/(FeO+MgO）比值为介于0.1和0.2之间。林伍德曾提出在下地幔中，可能存在着物质处于更紧密堆集的结构，例如钛铁矿结构转变为钙钛矿（$CaTiO_3$）结构，方镁石结构转变为CsCl结构等。

3．地核　地核由Fe和Ni合金组成的认识由来已久，并且现在仍然为统治性的观点，只不过某些认识已有所发展或深化。现在倾向性的设想是，在2900—5000km深度范围内存在着液态的镍铁，即外核（E层），因为地震S波在其中消失；而在5000km深度以下则为内核（G层），也由镍铁组成，但却处于固态。两者之间有一过渡层（F层）。

由于地核的密度比处于地核那样温度和压力下的镍铁合金所应具有的密度低10%，所以它应该含有相当数量（10—20%）的某种轻元素。S、C、Si和O均已被提出做为可能加入地核的元素。S和C均为在铁陨石中相对丰富的元素，并且为了使地核具有所观察到的密度只需较少量的S和C（与Si相较）。然而，林伍德（1966，1977）认为太阳星云的大部分S，同其它挥发组分一道，在地球形成过程中由于加热和熔融均已逸失，所以他倾向将O视为地核中的较轻合金元素。但是由于缺少含溶解FeO的Fe-Ni合金在地核那样高温和高压下的物理性质的资料，现在还无法对O的含量做出可靠估计。

地球物理资料可以同S或O两种可供选择的合金元素相协调，但现在有更多人倾向采纳S做为地核的添加剂，即Fe-FeS模型。

1.2.2 地球的元素丰度

由于地球深部壳层的物质成分多是根据间接资料推断的，因此，想要得出精确的地球整体的平均化学成分也是困难的。

地球元素丰度的估计已采用了以下方法：

（1）陨石类比法　法金顿（Farrgington，O. C.，1911）和克拉克（1924）都曾用综合陨石法（取各类陨石的平均成分）计算过地球主要元素丰度，而阿伦斯（Ahrens，L. A.，1965）则用单一陨石法求地球元素丰度，即他只用维诺格多夫（1962）计算的球粒陨石平均元素含量来代表地球的元素丰度。

（2）地球模型和陨石类比法　华盛顿（1925）首先用此法计算了地球的元素丰度。马逊（Mason，1966）根据现代的地球模型，认为地球的总体成分应基本取于地幔和地核的成分和相对质量，因为它们已占地球质量的99%。关于地核和地幔的成分他做出如下假定：①球粒陨石的镍-铁相的平均成分加5.3%的陨硫铁可代表地核成分；②球粒陨石中硅酸盐物质的平均成分能代表地幔和地壳的成分。然后，他按地核质量占地球总质量的67.6%，用质量加权法计算了地球的平均化学成分。因该法是以陨石的硅酸盐相（S）、金属相（M）和硫化物相（T）的分析资料为基础，故又称SMT法。

（3）地球物理类比法　这是我国黎彤（1976）采用的方法。他首先采用布伦提出的地球壳层模型划分出地壳（A）、上地幔（B+C）、下地幔（D）和地核（E+F+G），并采用0.4%、27.17%、40.4%和31.5%分别为上述四个壳层的质量百分数。其次，他根据地球物理资料选择了四个壳层的物质成分。其中，选取他和饶纪龙（1965）计算出的地壳元素

丰度（在气体成分方面作些补充）代表地壳的成分；用林伍德的地幔岩的成分代表上地幔的成分；下地幔的成分则采用超基性岩加20%的铁橄榄岩的成分为代表；外核（E层）采用FeS模型，内核（F+G层）用金属铁模型，合称为Fe-FeS模型。最后，在计算步骤上，先计算出四个壳层的元素丰度，然后用地圈质量加权平均法求出整个地球的元素丰度。黎彤计算地球元素丰度的特点是，在尽可能的立足于地球自身的物质成分和物性模拟试验的结果上，并首先提供了地球内部各壳层的元素丰度数据。

马逊和黎彤的地球平均化学成分列于表1.12中，关于黎彤的地球各壳层的元素丰度值，读者可参看《地球化学》，1976年，第3期以及黎彤和郭范（1981）编制的元素丰度表。

表 1.12 地球的平均化学成分（重量%）

元素	Fe	O	Si	Mg	Ni	S	Ca	Al	Na	Cr	Co	P	K	Ti	Mn
马逊，1966	34.63	29.53	15.20	12.70	2.39	1.93	1.13	1.09	0.57	0.26	0.13	0.10	0.07	0.05	0.22
黎彤，1976	32.00	29.00	13.00	16.00	1.60	3.80	0.92	0.91	0.49	0.15	0.026	0.10	0.083	0.084	0.12

鉴于地球元素丰度计算中的假定性和不确定性，所以对于计算得出的数值结果不应过于认真看待。然而，尽管如此，我们还是可以从这些数据中得出某些有意义的半定量性质的结论：地球的90%是由Fe、O、Si和Mg四种元素组成的；含量大于1%的元素只有Ni、Ca、Al和S；而Na、K、Cr、Co、P、Mn和Ti七种元素的含量均为0.01—1%。因此，地球几乎全部由上述15种元素所组成，而其余全部元素占有的百分比则是微不足道的，大概只占总体的0.1%或者更少些。

1.2.3 地球的原始化学分异

在地球表面的物理化学条件接近现代的情况（地表部分出露岩石、部分为水、且平均温度基本取决于太阳辐射）之前，地球已经历了一系列的事件。当地球在太阳系中做为一个单一体而形成时，地质前的历史就开始了。现在还不能精确知道这段历史的持续时间，但已知地壳存在时期已超过37×10^8a，而地球做为一个行星已经存在了46×10^8a。

一般均认为地球是由组成太阳和其它行星的同样物质所形成，只是关于形成或聚集方式存在着争论。一部分人认为它是由炽热的气态星云凝聚而成，另外一些人则认为它是宇宙尘星云通过固态质点逐渐吸积（accretion）而成。由于地球上不仅轻气体（H_2、He等）严重亏损，而且重气体（Kr、Xe等）的丰度也极度偏低，这些事实有利于地球吸积形成的假说。因为倘若地球是由炽热物质凝聚形成，这些气体均应较之现在具有更高的丰度。

不管我们采纳哪种地球成因假说，地球内部的分层结构均要求在地球历史的早期物质被加热到足以使金属铁液化，并在重力作用下聚集成地核的程度。根据已知放射性核素产生的热量及它们在地球中的丰度，已推算出在45×10^8a前地球中放射性产生的热量至少比现在高7倍，其中大部分热系由^{40}K产生。此外，那时还存在许多短寿命的放射性核素，诸如^{26}Al等，它们可以提供相当数量的能量。在这种环境下，大致均匀未分异的原始地球物质，将较迅速地被加热。根据球粒陨石中放射性元素的含量，计算了原始地球内温度增长

的速度(Mac Donald, 1964)。据此，估计铁的熔化温度大约在地球形成后600Ma于几百公里深度处就可达到。埃尔沙萨（Elsasser, 1963）基于上述热演化考虑，提出了地核形成的假说，他认为原始地球形成后，经一段时期在其内部大约几百 km 深度的一个带中，温度高达金属铁的熔点，游离铁便发生了熔融，并逐渐汇聚成熔化的液态铁层。由于后者的密度大于主要为硅酸盐的地幔，结果就向地球的中心沉去，而将较轻的硅酸盐取代上来。这基本上与盐丘形成或岩浆侵入的机制类似，只是规模巨大和方向相反而已。这种大量熔铁朝向地心的下沉，将使大量位能转化为热能，其量足以使地球内部温度接近2000℃；所以这种地核的形成过程曾是强烈的放热和自加速过程。埃尔沙萨估计熔铁形成巨“滴”,并向地心沉没所需的时间约为10^5年。

随熔铁的运动，大约三分之一的地球的总质量移向了地心，整个地球发生了深刻的改造。当熔铁向中心不对称地下沉时，较轻的硅酸盐部分要发生不对称地上升，遭受着部分熔融，并伴随着固态物质与熔体的反应以及后来的分异结晶。因此，在地壳中还未发现年龄大于40×10^8a的古老岩石，其原因可能就在于此。

地球存在的初期，在其物质由相对均一状态向产生层壳的演化过程中，不仅分化出地核、地幔和地壳，而且还伴随着形成三种不同的相：镍-铁、硫化物和硅酸盐。陨石中存在着这三种相，在冶炼板岩型铜矿石（Mansfeld铜矿）时也产生出硅酸盐炉渣、富铁和铜硫化物的冰铜以及金属铁三种相，均可与地球物质的原始分异相类比（戈尔德施密特）。元素则按它们对于金属镍铁、硫化物或硅酸盐的相对亲和性而在这些相之间进行分配。在陨石中对于这些相的成分曾基本上采用Fe-Mg-Si-O-S 体系中的相平衡规律来分析。这种分析也同样适用于地球的情况。在这种体系中，O的丰度大大高于S，并且两者的总量对于同全部电正性的元素相结合是不足的。由于Fe是比Mg和Si更为丰富的元素，因此它最容易还原为金属态，它对S也有较大的亲和力。结果就导致三种基本不混溶相的体系(铁-镁硅酸盐、铁的硫化物和金属铁）的出现，其中金属铁的数量取决于O+S的总量。其余正电性元素的分配则受下列类型的反应所控制：


Me+Fe硅酸盐$\rightleftharpoons$Me硅酸盐+Fe


Me+Fe硫化物$\rightleftharpoons$Me硫化物+Fe

亦即受各该正电性元素的硅酸盐和硫化物的自由能相对于铁的硅酸盐和硫化物自由能的大小所控制（详见第二章)。

必须着重指出，元素在地球这样的重力场中的分配并非受其密度或原子量，而是受其对于上述三种相的亲和力所支配。这本身又是受它们原子的电子层构型、化学键特性所控制的。例如，U 和Th，虽然密度很高，但它们是强电正性的元素，并呈氧化物或硅酸盐形式富集于地壳中。Au和Pt族金属则相反，不倾向形成氧化物或硅酸盐，而常与铁形成合金，因此设想它们富集于地核中。元素的分配不直接受重力的控制，但重力却控制着各主要相的相对位置，而元素在这些相之间的分配则取决于它们自身的化学性质。

1.3 地壳的元素丰度

通常将元素在宇宙体或地球化学系统中的平均含量称之为丰度。元素在地壳中的丰度，又称克拉克值。丰度通常用重量百分数（%），ppm（百万分之一）或g/t表示。

研究地壳的平均化学成分或元素在地壳中的丰度，这是一项地球化学的重要基础任务，一直受到各国许多地球化学家的重视。一些世界知名地球化学家，例如F.W.克拉克，V.戈尔德施密特、B.N.维尔纳茨基、A.E.费尔斯曼，B.梅逊，A.П.维诺格拉多夫等，都在这方面有所贡献。我国地球化学家黎彤亦在此领域作出了重大成果。

1.3.1 地壳元素丰度的确定方法

克拉克（F.W.Clarke, 1847—1931）最早计算出地壳的平均化学成分。他采用广义的地壳概念，即地壳包括岩石圈、水圈和大气圈。他得出的地壳平均化学成分，就是这三个地圈的化学成分的综合，即用地圈质量加权平均法求得的平均值。他采用的岩石圈、水圈和大气圈的质量比值为93%:7.0%:0.03%。

水圈的化学成分主要是海洋水的成分，克拉克直接引用了迪特玛尔（W.Dittmar, 1884）的资料。大气圈的化学成分用的是洪菲里（W.J.Humphrey, 1920）的资料。克拉克主要从事岩石圈平均化学成分的计算，华盛顿（H.S.Washington, 1867—1934）是他的助手。

克拉克计算岩石圈的平均化学成分时，选用了5159个火成岩岩石化学全分析资料和676个沉积岩组合样化学全分析资料。他采用的火成岩和沉积岩的质量比值为95%:5%。计算火成岩平均化学成分时，他先按48个地理区用第一种算术平均法（除以实际测定次数），求出各地区的平均值，再归纳为9个包括各大洲和大洋岛屿的大区平均值，最后用第二种算术平均法（除以5159个样品）求出整个地壳中火成岩的平均值，并将氧化物含量换算为元素含量。对于一些微量元素有时采用第一和第二算术平均法得出数的平均值。同时克拉克将沉积岩分为页岩、砂岩和灰岩，其质量比分别为4%:0.75%:0.25%。然后按照上述质量比加权平均得出岩石圈中沉积岩的平均化学成分。最后，按火成岩与沉积岩的质量比加权平均求出岩石圈的平均化学成分。并以三个地圈的平均化学成分为基础，按三个地圈的质量比加权平均求出地壳的平均化学成分或元素丰度（共53种元素）。

克拉克计算地壳元素丰度的有效深度为16km，因为当时所知的世界最高山峰和最深海沟的高差约为此值。

自从克拉克发表了他计算的地壳元素丰度值（表1.13）后，费尔斯曼（1928—1938）又基本遵循克拉克的方法，利用自己的研究成果，汇编了地壳元素丰度表，并进行了地壳中元素的原子数目百分数，即元素“原子克拉克值”的计算。然而更多的研究者倾向采用较简单的方法来确定地壳的元素丰度。

戈尔德施密特曾采用一种很有趣的方法来检验克拉克和华盛顿所发表的数据。在挪威南部广泛分布着冰川粘土，它是由芬诺斯坎颠（Fennoscandian）冰盖溶化水中沉淀出的最细岩粉组成。戈尔德施密特认为这种冰川粘土可以做为一种平均样品，代表着大面积分布的结晶岩石的平均化学成分。他分析了77个这种物质的样品，计算了平均值。其结果是，除了Na_2O和CaO偏低外，其它组分的含量值都同克拉克和华盛顿的数据相当一致。冰川粘土中Na_2O和CaO偏低是预料中的事，因为水合作用和溶解作用必定促使钠和钙有所淋失。

维诺格拉多夫（A.П.Виноградов）于1949年发表的地壳元素丰度数据，是根据粘土和页岩的平均化学成分得出的。因为他发现，这种平均化学成分与克拉克公布的岩石圈平均化学成分相似。很显然，他所指的地壳，实际相当于克拉克所采取的16km深度的岩

表 1.13　地壳的元素丰度表

（重量%）

原子序数	元　素	克拉克和华盛顿 (1924)	维诺格拉多夫 (1962)	泰　勒 (1964)	黎　彤 (1976)
1	H	0.88	—	—	0.14
2	He	—	—	—	1.6×10^{-9}
3	Li	0.004	0.0032	0.0020	0.0021
4	Be	0.001	3.8×10^{-4}	2.8×10^{-4}	1.3×10^{-4}
5	B	0.001	1.2×10^{-3}	0.001	7.6×10^{-4}
6	C	0.087	0.023	0.020	0.280
7	N	0.03	1.9×10^{-3}	0.00020	0.0018
8	O	49.52	47.00	46.40	46.00
9	F	0.027	0.066	0.0625	0.045
10	Ne	—	—	—	7×10^{-9}
11	Na	2.64	2.50	2.36	2.300
12	Mg	1.94	1.87	2.33	2.800
13	Al	7.51	8.05	8.23	8.300
14	Si	25.75	29.50	28.15	27.00
15	P	0.12	0.093	0.105	0.120
16	S	0.048	0.047	0.026	0.040
17	Cl	0.19	0.17	0.13	0.028
18	Ar	—	—	—	4×10^{-6}
19	K	2.40	2.50	2.09	1.700
20	Ca	3.39	2.96	4.15	5.200
21	Sc	$n\times10^{-5}$	1×10^{-3}	0.0022	0.0018
22	Ti	0.58	0.45	0.57	0.64
23	V	0.016	0.009	0.0135	0.014
24	Cr	0.03	0.0083	0.010	0.011
25	Mn	0.08	0.10	0.095	0.013
26	Fe	4.70	4.65	5.596	5.80
27	Co	0.01	0.0018	0.0025	0.0025
28	Ni	0.018	0.0058	0.0075	0.0089
29	Cu	0.01	0.0047	0.0055	0.0063
30	Zn	0.004	0.0083	0.007	0.0094
31	Ga	$n\times10^{-9}$	0.0019	0.0015	0.0018
32	Ge	$n\times10^{-9}$	1.4×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.4×10^{-4}
33	As	$n\times10^{-4}$	1.7×10^{-4}	1.8×10^{-4}	2.2×10^{-4}
34	Se	$n\times10^{-6}$	5×10^{-6}	5×10^{-6}	8×10^{-6}
35	Br	$n\times10^{-4}$	2.1×10^{-4}	2.5×10^{-4}	4.4×10^{-4}
36	Kr	—	—	—	—
37	Rb	$n\times10^{-3}$	0.015	0.009	0.0078
38	Sr	0.017	0.034	0.0375	0.048
39	Y	—	0.0029	0.0033	0.0024
40	Zr	0.023	0.017	0.0165	0.013
41	Nb	0.002	0.002	0.002	0.0019
42	Mo	$n\times10^{-4}$	1.1×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.3×10^{-4}
43	Tc	—	—	—	—

续表

原子序数	元素	克拉克和华盛顿 (1924)	维诺格拉多夫 (1962)	泰勒 (1964)	黎彤 (1976)
44	Ru	$n\times10^{-9}$	—	—	1×10^{-7}
45	Rh	$n\times10^{-9}$	—	—	1×10^{-7}
46	Pd	$n\times10^{-9}$	1.3×10^{-6}	—	1×10^{-6}
47	Ag	$n\times10^{-6}$	7×10^{-6}	7×10^{-6}	8×10^{-6}
48	Cd	$n\times10^{-5}$	1.3×10^{-5}	2×10^{-5}	2×10^{-5}
49	In	$n\times10^{-9}$	2.5×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-5}
50	Sn	$n\times10^{-4}$	2.5×10^{-4}	2×10^{-4}	1.7×10^{-4}
51	Sb	$n\times10^{-5}$	5×10^{-5}	2×10^{-5}	6×10^{-5}
52	Te	$n\times10^{-7}$	1×10^{-7}	—	1×10^{-7}
53	I	$n\times10^{-5}$	4×10^{-5}	5×10^{-5}	6×10^{-5}
54	Xe	—	—	—	—
55	Cs	$n\times10^{-7}$	3.7×10^{-4}	3×10^{-4}	1.4×10^{-4}
56	Ba	0.047	0.065	0.0425	0.039
57	La	—	0.0029	3×10^{-3}	0.0039
58	Ce	—	0.007	6×10^{-3}	0.0043
59	Pr	—	9×10^{-4}	8.2×10^{-4}	5.7×10^{-4}
60	Nd	—	0.0037	2.8×10^{-3}	0.0026
61	Pm	—	—	—	—
62	Sm	—	8×10^{-4}	6×10^{-4}	6.7×10^{-4}
63	Eu	—	1.3×10^{-4}	1.2×10^{-4}	1.2×10^{-4}
64	Gd	—	8×10^{-4}	5.4×10^{-4}	6.7×10^{-4}
65	Tb	—	4.3×10^{-4}	9×10^{-5}	1.1×10^{-4}
66	Dy	—	5×10^{-4}	3×10^{-4}	4.1×10^{-4}
67	Ho	—	1.7×10^{-4}	1.2×10^{-4}	1.4×10^{-4}
68	Er	—	3.3×10^{-4}	2.8×10^{-4}	2.7×10^{-4}
69	Tm	—	2.7×10^{-5}	4.8×10^{-5}	3×10^{-5}
70	Yb	—	3.3×10^{-5}	3×10^{-5}	2.7×10^{-4}
71	Lu	—	8×10^{-5}	5×10^{-5}	8×10^{-5}
72	Hf	0.003	1×10^{-4}	3×10^{-4}	1.5×10^{-4}
73	Ta	—	2.5×10^{-4}	2×10^{-4}	1.6×10^{-4}
74	W	0.005	1.3×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.1×10^{-4}
75	Re	—	7×10^{-8}	—	1×10^{-7}
76	Os	$n\times10^{-8}$	—	—	1×10^{-7}
77	Ir	$n\times10^{-8}$	—	—	1×10^{-7}
78	Pt	$n\times10^{-7}$	—	—	5×10^{-6}
79	Au	$n\times10^{-7}$	4.3×10^{-7}	4×10^{-7}	3.5×10^{-7}
80	Hg	$n\times10^{-5}$	8.3×10^{-6}	8×10^{-8}	9×10^{-6}
81	Tl	$n\times10^{-8}$	1×10^{-4}	4.3×10^{-5}	5×10^{-5}
82	Pb	0.002	0.0016	1.25×10^{-3}	0.0012
83	Bi	$n\times10^{-6}$	9×10^{-7}	1.7×10^{-5}	4×10^{-7}
84	Po	—	—	—	1×10^{-7}
85	At	—	—	—	—
86	Rn	—	—	—	—

续表

原子序数	元素	克拉克和华盛顿 (1924)	维诺格拉多夫 (1962)	泰勒 (1964)	黎彤 (1976)
87	Fr	—	—	—	—
88	Ra	$n\times10^{-10}$	—	—	—
89	Ac	—	—	—	—
90	Th	0.002	0.0013	9.6×10^{-4}	5.8×10^{-4}
91	Pa	—	—	—	—
92	U	0.008	2.5×10^{-4}	2.7×10^{-4}	1.7×10^{-4}

石圈。

1962年，维氏又用两份酸性岩加一份基性岩的平均化学成分的平均值代表地壳的元素丰度值。这些丰度值较之他1949年发表的数据，已作了较大的修改。从现代的地壳结构模型来看，维氏取酸性岩的基性岩的质量比值为2:1，大体相当于这两类岩石在大陆地壳内的质量比例，而未包括大洋地壳在内（表1.13）。

1964年，泰勒（S. R. Taylor）发表了大陆地壳的元素丰度。他采用花岗岩和玄武岩的质量比例为1:1，进行计算，并直接应用标准样G-1的元素成分来代表花岗岩的平均成分，用标准样W-1的元素成分来代表玄武岩的平均成分。从现代地壳结构模型看，泰勒取花岗岩与玄武岩的质量比值为1:1，大体接近于这两类岩石在整个地壳（包括大洋地壳）中的质量比值。因此，泰勒的大陆地壳元素丰度，实际应为包括洋壳在内的整个地壳的元素丰度（表1.13）。

此外，在简化的确定地壳元素丰度的方法中，尚有各种岩石组合样品分析测定法以及某些微量元素与主要共生元素的含量比值法等。例如，I. 和N. 诺达克就曾用前一种方法得出了铼在地壳中的丰度。已有人利用锆的丰度和Hf/Zr平均比值得出了铪在地壳中的丰度。

综合上述各种确定地壳元素丰度的方法，可以看出其中明显存在着以下主要问题：①采用的地壳概念不统一，均未按照现代地壳结构模型进行元素丰度的计算；②地壳的计算深度（16km）是人为确定的，而未考虑莫霍界面；③忽略了海洋地壳的物质成分，实际多数数据只能是大陆地壳的元素丰度；④地壳物质成分随深度变化的因素未予考虑等。

针对上面提出的问题，波德瓦尔特（A. Poldervaart, 1955）及罗诺夫和雅罗谢夫斯基（А. Б. Ронов и А. А. Ярошевский, 1957）等均考虑了现代地壳结构模型，并在计算地壳元素丰度时，采取按构造单元分区计算，最后加权平均的方法。波德瓦尔特取莫霍面为计算深度的下限，把整个地壳分为：深洋区、浅洋区、地盾区和褶皱带区。分别计算了各区的平均化学成分后，用各区质量比例加权平均，求出整个地壳的平均化学成分。罗诺夫等则将地壳分成三种类型：大陆型、次大陆型和大洋型。分别得出了这三种类型地壳的面积、平均厚度和平均化学成分后，通过加权平均得出整个地壳的平均化学成分。1976年他们又在新的资料基础上，提出了新的地壳丰度估计值（表1.14）。

我国黎彤等（1965，1976）在计算中国岩浆岩平均化学成分的基础上，采用波德瓦尔

表 1.14 地壳的平均化学成分

(重量%)

氧 化 物	波德瓦尔特 (1955)	罗诺夫等 (1976)	黎 彤 (1976)
SiO_2	55.2	57.1	57.8
TiO_2	1.6	0.9	1.1
Al_2O_3	15.3	15.0	15.7
Fe_2O_3	2.8	2.5	7.5①
FeO	5.8	6.0	
MnO	0.2	0.2	0.2
MgO	5.2	5.5	4.6
CaO	8.8	8.4	7.3
Na_2O	2.9	2.5	3.1
K_2O	1.9	1.7	2.0
P_2O_5	0.2	0.2	0.27

① 为Fe_2O_3+FeO含量。

特（1955）的全球地壳模型，将地壳划分为四个构造单元一地盾区、褶皱区、浅洋区和深洋区。计算时，对于各类型岩石平均元素含量，则综合应用涂里千和费德波（Turekian and Wedepohl, 1961）及维诺格拉多夫（1962）的资料，并参照了我国各类岩浆岩13种主要元素的数据。首先计算各地壳构造单元（或区）的元素丰度（采用各类岩石的质量加权平均法），然后，采用各构造单元的质量加权平均计算了整个地壳的元素丰度值（表1.13和1.14）。

为了检验所得丰度的可靠性，黎彤等还分别求出整个地壳中结晶岩和沉积岩的平均元素含量，再按结晶岩和沉积岩的质量比例（92.9%:7.1%）加权平均算出整个地壳的元素丰度。

比较表1.13和表1.14中所列数据，可以看出尽管各家采用的计算方案不同，但所得的地壳主要元素丰度的估计值还是相互近似的。因此，目前我们可以有一定根据地说，现在已经有了较精确的有关地壳平均化学成分的估计值，至少对于主要元素来说情况就是如此。

1.3.2 关于地壳元素丰度特征的分析

根据对地壳中元素丰度表的分析，可以看出地壳中元素分布方面存在着如下的特征或规律：

1. 地壳中元素相对的平均含量是极不均匀的。丰度最大的元素（O=47%）比丰度最小的元素（$Rn=7\times10^{-16}$）在含量上可大10^{17}倍。O占地壳总重量的近二分之一，而Rn仅重n·10t，相差十分悬殊。若按克拉克值递减的顺序排各种元素，则前三种分布最广的元素（O、Si、Al）的重量占地壳总重量的82.58%；前九种元素（O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg、H）的重量占98.13%；前15种元素的重量占99.61%；其余的77种元素的总重量仅占地壳总重量的0.39%。微量元素在地壳中的分布也是不均匀的，它们的丰度可以相差达10^7倍。

2. 如将元素原子克拉克值取对数后，作出这些对数值对应于原子序数（Z）的曲线

（图1.6），就可看出地壳中元素分布规律仍粗略地与太阳系元素的分布规律相同（元素丰度随原子序数增大而减小，偶数Z元素的丰度大于奇数Z元素等）。这一事实再次说明地球、地壳在物质上同太阳系其它部分的统一性。

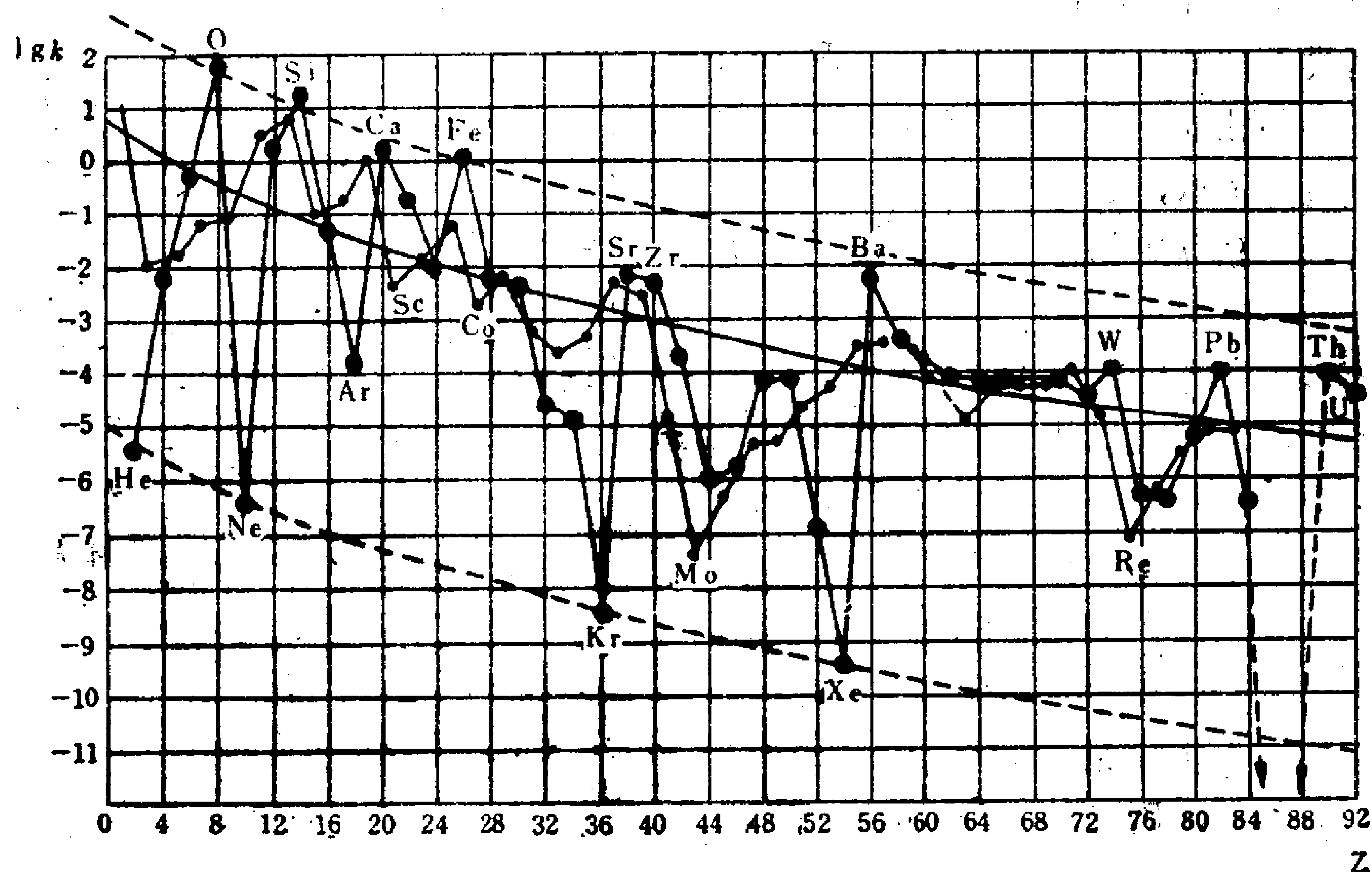


图 1.6 地壳中元素原子克拉克值相对于原子序数的曲线

（据A.E.费尔斯曼）

粗线表示偶数原子序数的元素；细线表示奇数原子序数的元素

3．将地壳、地球和太阳系中分布最广元素的丰度大小顺序加以对比，即可以发现它们之间存在明显差异：

太阳系：H>He>O>Ne>N>C>Si>Mg>Fe>S

地球：Fe>O>Mg>Si>Ni>S>Ca>Al>Co>Na

地壳：O>Si>Al>Fe>Ca>Na>K>Mg>Ti>H

同太阳系或宇宙相比，地壳与地球都明显贫于H、He、Ne、N等气体元素；而同整个地球相比，则地壳相对贫于Fe和Mg，同时富于Al、K、Na。这种情况生动的说明，由宇宙物质形成地球的演化过程必然伴随着气态元素的散失，而地球的原始化学演化表现为：较轻易熔的碱金属铝硅酸盐在地球表层富集以及较重难熔的镁铁硅酸盐和金属铁的下沉。

综合上述2和3两方面，则可得出结论：地壳中元素的丰度不仅取决于元素原子核的结构和稳定性（决定宇宙中元素丰度的因素），同时又受地球形成前、地球形成时以及地球存在时期物质演化和分异的影响。换句话说，现在地壳中元素丰度特征是由元素起源直到地壳形成和存在这一漫长时期内元素演化历史的总体体现。

1.3.3 元素克拉克值的地球化学意义

元素克拉克值反映了地壳的平均化学成分，确定着地壳做为一个物理化学体系的总特征以及地壳中各种地球化学过程的总背景。它既是一种影响元素地球化学行为的重要因素，又为地球化学提供了衡量元素集中分散及其程度的标尺。

元素克拉克值在某种程度上影响着元素参加许多地球化学过程的浓度，从而支配着元

素的地球化学行为。例如，克拉克值低的Rb、Cs、Br、I等元素，尽管它们的盐类都是易溶化合物，但它们在天然水中的浓度也总是低的；相反，丰度较高的K和Na，则可在天然水中形成较高的浓度，甚至在某些特殊蒸发的环境中还可发生过饱和而大量沉淀出自己的盐类。以上事实说明，化学性质相当近似的碱金属元素（Na、K、Rb、Cs），在地壳中却呈现出两类不同的地球化学行为。K和Na在地壳的各种体系中都可有较大的浓度，因此可以形成各种独立矿物，甚至沉淀出易溶的氯化物，形成岩盐和钾盐矿床；相反，Rb和Cs由于克拉克值低，它们在各种地质体系中的浓度亦低，总是难于达到饱和浓度，因而不能形成自己的独立矿物，总是呈分散状态存在于其它元素（主要是K）的矿物中。

在实验室中，人们可以制备出元素的任意浓度，但在地壳的各种体系中，元素的浓度却受到元素克拉克值的很大限制。这种差别不仅造成上述元素化学性质近似而地球化学行为各异的情况，而且也是导致人造化合物的数目可达数万，数十万，而自然界的化合物（矿物）数目却很有限（目前已知矿物只有3000多种）的原因。已有统计证明，克拉克值高的元素所形成矿物的平均数目也多。在自然界尚未发现丰度很低的元素的阳离子和丰度很低的元素的阴离子组成的化合物，例如 Li_2SeO_4、Rb_2SeO_4、$BeSeO_4$、$SrSeO_4$ 等，这也是由于阳离子和阴离子的浓度都很低，不能超过化合物的溶度积所致。

总之，在分析地壳中元素迁移，集中和分散等地球化学行为时，必须考虑到元素克拉克值这一重要影响因素。

克拉克值可以为阐明地球化学省的特征提供一种标准。例如，某地区中浅色花岗岩类岩石大大多于镁铁质岩石，那么，在这个地区不仅Mg和Fe的含量，而且与其伴生的 Cr、Ti，铂族元素，甚至Zn等的含量都明显低于各该元素的克拉克值。相应地，在这个地区的多金属矿床中也会出现铅含量显著高于锌含量的情况。

依据克拉克值可以计算出地球化学性质相似或者地球化学上有关的元素之间的平均比值，例如V/Fe或Sc/Fe，Ni/Co或Se/S和Te/Se（对于硫化物说来，这种比值要比 Se和Te的绝对含量重要得多）。REE族元素、Zr和Hf、Nb和Ta、K和Rb等都是难于分离的元素，如果它们之间的比值偏离了按照克拉克值计算出来的平均比值，这常常就成为一种地球化学标志，说明已经发生过某种特殊的地球化学过程。例如，Th/U比值一般为3.3—3.5(根据不同作者)，如果发现某一地区岩石中这种比值已低于2（常常接近 0.7)，则可认为本区存在着铀的矿化活动；如果岩石中的Th/U比值为2.5—4，则可认为区内存在着铀和钍的矿化；如果岩石中Th/U比值大于5达到8和10，则可认为区内主要存在着Th的矿化（独居石、钍石、铁钍石)，而无U的明显矿化。

在讨论元素的集中和分散时，维尔纳茨基提出了“浓度克拉克值”的概念。某元素的浓度克拉克值为其在某一地质体（矿床、岩体、矿物等）中的平均含量与其克拉克值之比，它可以反映出某元素在地质体中浓集的程度。当浓度克拉克值＞1时，即意味着该元素在某地质对象中集中了；当它小于1时，则意味着分散了。例如Mn的克拉克值为0.1%，则软锰矿（含Mn达63.2%）中Mn的浓度克拉克值为632，蔷薇辉石（含Mn量为41.9%）中为419，硬锰矿（含Mn量为50%）中为500。浓度克拉克值是衡量元素集中或分散程度的良好标尺，它在地球化学理论研究或在找矿实践中都具有重大意义。

如果以某元素在矿床中的最低可采品位作为它在该地质对象中的平均含量，来计算它与克拉克值的比值，则得出该元素的浓集系数。某些元素的浓集系数列于表1.15中。

表 1.15　某些元素的"浓集系数"

元　素	克拉克值 (%)	最低可采品位 %	浓集系数	元　素	克拉克值 (%)	最低可采品位 %	浓集系数
Si	27.6	～46	1.5	Li	6.5×10^{-3}	0.5	80
Al	8.8	25	～3	Zn	5×10^{-3}	3	600
Fe	5.1	30	～6	Sn	4×10^{-3}	0.15	40
Ca	3.6	40	11	Co	3×10^{-3}	0.1	30
Na	2.64	39	15	Pb	1.6×10^{-3}	1	600
K	2.6	30	12	Be	6×10^{-4}	0.4	670
Mg	2.1	13	～6	As	5×10^{-4}	2	4000
Ti	6×10^{-1}	10	～17	B	3×10^{-4}	5	17000
Mn	9×10^{-2}	10	110	Mo	3×10^{-4}	0.04	130
Ba	5×10^{-2}	～30	600	Sb	4×10^{-5}	1	25000
Cr	2×10^{-2}	～8	400	Bi	2×10^{-5}	0.5	25000
V	1.5×10^{-2}	0.5	30	Ag	1×10^{-5}	0.02	2000
Cu	1×10^{-2}	0.5	50	Hg	7×10^{-6}	0.1	14000
Ni	8×10^{-3}	0.6	70	Au、Pt	5×10^{-7}	0.0003	6000

通过元素浓集系数的比较可以发现，各种元素在地壳中倾向集中的能力相差很悬殊。例如，Fe的浓集系数为6，说明Fe在形成矿床时也只不过比克拉克值富集6倍以上。但是许多稀少的元素却有极高的浓集系数，例如，Bi和Sb的浓集系数为25000，Hg为14000等等，说明这些元素在地壳的某些地段具有十分强烈的集中能力。

1.4　元素在岩石和矿物中的分配

元素在地壳各处的含量远非一致。这是由于不同地区分布着不同类型的岩石和矿物，而后者中每种元素的含量是差别悬殊的。各类岩石和矿物中元素含量的差异反映元素在其中的分配是不均匀的。元素在各种岩石和矿物中的含量及其变化是地球化学研究的基础。因此，探讨元素在岩石和矿物之间的分配规律是重要的地球化学课题。

本节只提供某些主要类型岩石中元素平均含量的资料，概括元素在岩石和矿物间分配的一般事实规律，同时介绍元素含量概率分布的某些基础知识。以此来说明如何通过岩石和矿物中元素含量的研究，揭示元素的分配规律。至于元素分配机制及其控制因素的阐明，则是以后几章的任务。

1.4.1　主要类型岩石中元素的分配

目前，在研究不同类型岩石中元素的平均含量或丰度方面，已完成了相当数量的工作，累积了一些可资对比的资料。例如，涂里千和费德波（1961年）以及维诺格拉多夫（1962年）已分别发表了主要类型岩浆岩和沉积岩中元素平均含量（表1.16和1.17）。在我国虽然这种类型的工作目前还开展得很不够，但是，多少还是有些综合性的资料。例如，黎彤和饶纪龙1963年发表的中国主要类型岩石的平均化学成分（表1.18）就是其中之一。

分析对比表1.16和1.18中所列资料，可以得出元素在各类岩浆岩中分配的一般规律：

表 1.16 主要类型岩浆岩中元素的平均含量(ppm)

〔涂和费：据涂里千和费德波1961；维：据维诺格拉多夫1962〕

元素符号	超基性岩		基性岩（玄武岩）		中性岩		酸性岩		
	（涂和费）	（维）	（涂和费）	（维）	正长岩（涂和费）	闪长岩（维）	富钙（涂和费）	贫钙（涂和费）	花岗岩（维）
Ag	0.06	0.05	0.11	0.10	0.0n	0.07	0.051	0.037	0.05
Al	20000	4.500	78000	87600	88000	88500	82000	72000	77000
As	1	0.5	2	2	1.4	2.4	1.9	1.5	1.5
Au	0.006	0.005	0.004	0.004	0.00n	—	0.004	0.004	0.0045
B	3	1	5	6	9	15	9	10	15
Ba	0.4	1	330	300	1600	650	420	840	830
Be	0.n	0.2	1	0.4	1	1.8	2	3	5.5
Bi	?	0.001	0.007	0.007	?	0.01	?	0.01	0.01
Br	1	0.5	3.6	3	2.7	4.5	4.5	1.3	1.7
Ca	25000	7000	76000	67200	18000	46500	25300	5100	15800
Cd	0.n	0.05	0.22	0.19	0.13	—	0.13	0.13	0.1
Ce	0.n	—	48	4.5	161	—	81	92	100
Cl	85	50	60	50	520	100	130	200	240
Co	150	200	48	45	1	10	7	1.0	5
Cr	1600	2000	170	200	2	50	22	4.1	25
Cs	0.n	0.1	1.1	1	0.6	—	2	4	5
Cu	10	20	87	100	5	35	30	10	20
Er	0.n	—	2.1	2	7.0	—	3.5	4.0	4
Eu	0.n	0.01	0.8	1	2.8	—	1.4	1.6	1.5
F	100	100	400	370	1200	500	520	850	800
Fe	94300	98500	86500	85600	36700	58500	29600	14200	27000
Ga	1.5	1.5	17	18	30	20	17	17	20
Gd	0.n	—	5.3	5	18	—	8.8	10	9
Ge	1.5	1	1.3	1.5	1	1.5	1.3	1.3	1.4
Hf	0.6	0.1	2.0	1	11	1	2.3	2.9	1
Hg	0.0n	0.01	0.09	0.09	0.0n	—	0.08	0.08	0.08
Ho	0.n	—	1.1	1	3.3	—	1.8	2.0	2
In	0.01	0.013	0.22	0.22	0.0n	—	0.0n	0.26	0.26
I	0.5	0.01	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.4
K	40	300	8300	8300	48000	23000	25200	42000	33400
La	0.n	—	15	27	70	—	45	55	60
Li	0.n	0.5	17	15	28	20	24	40	40
Lu	0.4	—	0.6	0.6	2.1	—	1.1	1.2	1.0
Mg	204000	259000	46000	45000	5800	21800	9400	1600	5600
Mn	1620	1500	1500	2000	850	1200	450	390	600
Mo	0.3	0.2	1.5	1.4	0.6	0.6	1.0	1.3	1.0
N	6	6	20	18	20	32	2.0	20	20
Na	4200	5700	18000	19400	40400	30000	28400	25800	27700
Nb	16	1.0	19	20	35	20	20	21	20
Nd	0.n	—	20	20	65	—	33	37	46
Ni	2000	2000	130	160	54	55	15	4.5	8
P	200	170	1100	1400	800	1600	920	600	700
Pb	1	0.1	6	8	12	15	15	19	20

续表

元素符号	超基性岩		基性岩（玄武岩）		中性岩		酸性岩		
	（涂和费）	（维）	（涂和费）	（维）	正长岩（涂和费）	闪长岩（维）	富钙（涂和费）	贫钙（涂和费）	花岗岩（维）
Pd	0.12	0.12	0.02	0.019	?	—	0.00n	0.00n	0.01
Pr	0.n	—	4.6	4	15	—	7.7	8.8	12
Rb	0.2	2	3	4.5	110	100	110	170	200
S	300	100	300	300	300	200	300	300	400
Sb	0.1	0.1	0.2	0.1	0.n	0.2	0.2	0.2	0.26
Sc	15	5	30	2.4	3	2.5	14	7	3
Se	0.05	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Si	205000	190000	230000	240000	291000	260000	314000	347000	323000
Sm	0.n	—	5.3	5	18	—	8.8	10	9
Sn	0.5	0.5	1.4	1.5	n	—	1.5	3	3
Sr	1	10	465	440	200	800	440	100	300
Ta	1.0	0.018	1.1	0.48	2.1	0.7	3.6	4.2	3.5
Tb	0.n	—	8	0.8	2.8	—	1.4	1.6	2.5
Th	0.004	0.005	4	3	13	7	8.5	17	18
Ti	300	300	13800	9000	3500	8000	3400	1200	2300
Tl	0.06	0.01	0.21	0.2	1.4	0.5	0.72	2.3	1.5
Tm	0.n	—	0.2	0.2	0.6	—	0.3	0.3	0.3
U	0.001	0.003	1	0.5	3.0	1.8	3.0	3.0	3.5
V	40	40	250	200	30	100	38	40	0
W	0.77	0.1	0.7	1	1.3	1	1.3	2.2	1.5
Y	0.n	—	21	20	20	—	35	40	34
Yb	0.n	—	21	20	20	—	35	40	4
Zn	5.0	30	105	130	130	72	60	39	60
Zr	45	30	140	100	500	260	140	175	200

表 1.17　主要类型沉积岩中元素的平均含量(ppm)

〔涂和费：据涂里千和费德波(1961)；维：据维诺格拉多夫(1962)〕

元素符号	页岩（涂和费）	页岩+粘土（维）	砂岩（涂和费）	碳酸盐（涂和费）	深海沉积碳酸盐（涂和费）	粘土（涂和费）
Ag	0.07	0.1	0.0n	0.0n	0.0n	0.11
Al	80000	104500	25000	4200	20000	8400
As	13	6.6	1	1	1	13
Au	0.00n	0.001	0.00n	0.00n	0.00n	0.00n
B	100	100	35	20	55	330
Ba	580	800	×0	10	190	2300
Be	3	3	0.n	0.n	0.n	2.6
Bi	?	0.01	?	?	?	?
Br	4	6	1	6.2	70	70
Ca	22100	25300	39100	302300	312400	29000
Cd	0.3	0.3	0.n	0.035	0.0n	0.42
Ce	59	50	92	11.5	35	345
Cl	180	160	10	150	21000	21000

续表

元素符号	页　岩（涂和费）	页岩+粘土（维）	砂　岩（涂和费）	碳酸盐（涂和费）	深海沉积碳酸盐（涂和费）	粘　土（涂和费）
Co	19	20	0.3	0.1	0.7	74
Cr	90	100	35	11	11	90
Cs	5	12	0.*n*	0.*n*	0.4	6
Cu	45	57	×	4	30	250
Er	2.5	2.5	4.0	0.5	1.5	15
Eu	1.0	1	1.6	0.2	0.6	6
F	740	500	270	330	540	1300
Fe	47200	33300	9800	3800	9000	65000
Ga	19	30	12	4	13	20
Gd	6.4	6.5	10	1.3	3.8	38
Ge	1.6	2	0.8	0.2	0.2	2
Hf	2.8	6	3.9	0.3	0.41	4.1
Hg	0.4	0.4	0.03	0.04	0.0*n*	0.*n*
Ho	1.2	1	2.0	0.3	0.8	7.5
In	0.1	0.05	0.0*n*	0.0*n*	0.0*n*	0.08
I	2.2	1	1.7	1.2	0.05	0.05
K	26000	22800	10700	2700	2900	25000
La	92	40	30	*n*	10	115
Li	66	60	15	5	5	57
Lu	0.7	0.7	1.2	0.2	0.5	2.5
Mg	15000	13400	7000	47000	4000	21000
Mn	850	670	n10	1100	1000	6700
Mo	2.6	2.0	0.2	0.4	3	27
N	?	600	?	?	?	?
Na	9600	6600	3300	400	20000	40000
Nb	11	20	0.0*n*	0.3	4.6	14
Nd	24	23	37	4.7	14	140
Ni	68	95	2	20	30	225
P	700	770	170	400	350	1500
Pb	20	20	7	9	9	80
Pd	?	—	?	?	?	?
Pr	5.6	5	8.8	1.1	3.3	33
Rb	140	200	60	3	10	110
S	2400	3000	240	1200	1300	1300
Sb	1.5	2	0.0*n*	0.2	0.15	1.0
Sc	13	10	1	1	2	19
Se	0.6	0.6	0.05	0.08	0.17	0.17
Si	73000	23800	368000	24000	32000	250000
Sm	6.4	6.5	10	1.3	3.8	38
Sn	6	10	0.*n*	0.*n*	0.*n*	1.5
Sr	300	450	20	610	2000	180
Ta	0.8	3.5	0.0*n*	0.*n*	0.0*n*	0.0n
Tb	1.0	0.9	1.6	0.2	0.6	6
Th	12	11	1.7	1.7	*n*	7
Ti	4600	4500	1500	400	770	4600

续表

元素符号	页　岩 (涂和费)	页岩+粘土 (维)	砂　岩 (涂和费)	碳　酸　盐 (涂和费)	深海沉积碳酸盐 (涂和费)	粘　土 (涂和费)
Tl	1.4	1	0.82	0.0n	0.16	0.8
Tm	0.2	0.25	0.30	0.04	0.1	1.2
U	3.7	3.2	0.45	2.2	0.n	1.3
V	130	130	20	20	20	120
W	1.8	2	1.6	0.6	0.n	n
Y	26	30	40	30	42	90
Yb	2.6	3	4.0	0.5	1.5	15
Zn	95	80	15	20	35	165
Zr	160	200	220	19	20	150

1）Fe、Mg、Ni、Co、Cr和Pt族元素等，随着由超基性岩、基性岩、中性岩向酸性岩的过渡，其含量逐步降低。

2）Ca、Al、Ti、V、Mn、P和Sc等元素在基性岩中含量达最大值，而在超基性岩以及中性岩、酸性岩中含量降低。

3）K、Na、Si、Li、Be、Rb、Cs、Tl、Ba、Y、TR、Hf、U、Th、Ta、W、Sn、Pb等元素的含量，随着由超基性岩向中性岩和酸性岩过渡有规律的增长。

4）有些元素在各类岩石中富集的倾向不明，或含量变化不大，例如Ge、Sb、As等。

为什么会存在上述规律？是什么因素控制着元素在各类岩浆岩中按上述规律进行分配？在研究元素含量及其变化基础上所提出的这些问题，就构成了研究岩浆结晶作用地球化学的重要内容之一。

分析表1.17中所列资料，可以得出元素在各类沉积岩中分配的一般规律：

1）Si以极大优势富集于砂岩中，Al和Si倾向于在页岩和粘土岩类中浓集，而Ca和Mg则以碳酸盐为最大浓集场所。

2）绝大多数微量元素在页岩和粘土类岩石的丰度一般均高于它们在砂岩类和碳酸盐类岩石中的丰度。

3）Sr与Mn等显著地富集于碳酸盐类岩石中，而Zr和REE元素等则倾向在砂岩类岩石中富集。

这些规律反映了沉积过程的基本地球化学特征，构成了沉积作用地球化学必须探讨的基础问题。

此外，在估计不同地区元素背景含量时，各类岩石中元素分配规律的知识也具有重要的指导意义。

1.4.2　岩石中元素在各组成矿物中的分配

含在岩石中的元素往往极不均匀地分配在各种组成矿物中。这种分配受着晶体化学和热力学等方面的因素所控制。但要查明支配元素在矿物间分配的原因，首先必须注意从事

表 1.13　中国各种主要岩浆岩的平均化学成分（%）

（据黎彤、饶纪龙，1962）

岩类	酸性岩							中性岩			碱性岩				基性岩		超基性岩		
岩石名称	花岗岩	流纹岩	石英斑岩	石英角斑岩	花岗闪长岩	英安岩	石英二长岩	闪长岩	石英闪长岩	安山岩	正长岩	石英正长岩	辉石正长岩	粗面岩	辉长岩	玄武岩	辉石岩	角闪橄榄岩	纯橄榄岩
分析次数	221	23	12	6	41	3	12	17	20	27	7	5	4	24	59	166	10	2	2
SiO_2	71.27	72.06	72.88	77.08	64.98	65.70	65.74	57.39	60.51	56.75	63.30	71.41	57.92	64.33	47.62	48.28	45.05	40.38	39.39
TiO_2	0.25	0.29	0.32	0.15	0.57	0.65	0.75	0.89	0.73	0.76	0.57	0.22	0.85	0.51	1.67	2.21	1.00	1.15	0.06
Al_2O_3	14.25	13.40	14.15	11.98	16.33	15.24	15.89	16.47	16.70	18.60	17.52	14.37	17.50	16.03	14.52	14.99	4.79	6.21	0.47
Fe_2O_3	1.24	1.81	0.84	1.26	1.89	2.88	1.87	3.10	2.84	3.88	2.79	1.22	3.17	2.49	4.09	4.18	4.28	5.76	2.92
FeO	1.62	2.11	1.43	0.63	2.49	1.56	2.52	4.15	3.49	3.26	1.15	1.75	2.57	3.17	9.37	6.95	8.14	8.64	5.42
MnO	0.08	0.08	0.06	0.05	0.09	0.10	0.13	0.18	0.14	0.15	0.29	0.07	0.09	0.16	0.22	0.20	0.31	0.20	0.20
MgO	0.80	0.28	0.69	0.63	1.94	1.57	1.64	3.77	2.54	3.42	0.86	0.96	1.76	0.31	6.47	7.00	21.61	25.53	46.49
CaO	1.62	0.75	1.66	0.77	3.70	4.00	3.27	5.88	4.63	6.97	1.43	1.04	5.51	1.30	8.75	8.07	10.78	6.06	0.22
Na_2O	3.79	3.74	3.77	5.42	3.67	3.13	3.29	4.26	3.68	3.07	4.07	3.90	5.51	5.43	2.97	3.40	0.97	0.69	0.64
K_2O	4.03	4.55	2.61	1.15	2.95	2.83	3.67	2.57	2.65	2.01	7.48	4.34	4.49	5.35	1.18	2.51	0.37	0.34	0.09
H_2O^+	0.56	0.63	0.82	0.73	0.83	2.18	0.69	0.89	0.88	0.79	0.41	0.66	0.32	0.29	2.02	1.26	2.28	4.97	3.66
P_2O_5	0.16	0.10	0.10	0.10	0.32	0.16	0.20	0.37	0.46	0.49	0.13	0.06	0.32	0.09	0.46	0.60	0.16	0.07	0.05
CO_2	0.33	0.20	0.67	—	0.29	—	0.34	0.43	0.75	0.15				0.54	0.66	0.35	0.26		0.39

表 1.19 Pb、Zn在花岗岩组成矿物中的分配

矿　物	岩石中矿物的含　量（重量%）	矿物中Pb的含　量（g/t）	矿物中Pb含量占岩石中Pb含量的百分数（%）	矿物中Zn的含量（g/t）	矿物中Zn含量占岩石中Zn含量的百分数（%）
不等粒花岗岩（含Pb 26.32g/t，含 Zn 43.88g/t）					
石　英	35.0	4	5.4	7	6
长　石	60.3	40	92.7	10	15
黑云母	4.0	20	3.1	870	87
磁铁矿	0.6	17	0.4	100	1.7
粗粒花岗岩（含Pb 18.06g/t，含 Zn 47.12g/t）					
石　英	30	2	3	11	6.3
长　石	60	28	92.5	12	15
黑云母	4.2	14	3	740	60
普通角闪石	0.7	8	0.5	710	10.2
磁铁矿	0.3	6	—	190	1

实上确定岩石各组成矿物中该元素的含量，并据此对共存矿物内元素含量分配进行平衡计算。

查明单矿物中元素的含量以及对矿石、岩石中元素的分配进行平衡计算，这是地球化学常常采用的方法。这些工作不仅为研究元素集中和分散的理论工作所需要，而且还可为矿石综合利用、矿石选冶工艺等提供必要的基础资料。现举例说明对岩石中元素在各矿物间的分配进行平衡计算的情况。

表1.19列出某地两种花岗岩各组成矿物中Pb和Zn的含量以及对Pb和Zn分配进行平衡计算的结果。

由表列数据可见，两种花岗岩中92%的Pb与长石（主要是钾长石）有关，而黑云母、普通角闪石、石英和磁铁矿中Pb的含量大大低于长石；70—90%的Zn与铁镁硅酸盐矿物（主要是黑云母，其次是普通角闪石）有关，而石英、长石、磁铁矿中Zn的含量大大低于铁镁硅酸盐矿物。这里需要引进两个概念："载体矿物"和"富集矿物"。所谓载体矿物系指岩石中所研究元素的主要量分配于其中的那种矿物。但有时该元素在载体矿物中的含量并不很高，往往接近该元素在岩石总体中的含量。上例中长石是Pb的主要载体矿物，因为岩石中92.5—92.7%的Pb含量都分配于长石中；而黑云母则是Zn的载体矿物，其中分配着岩石中Zn含量的60—87%。所谓富集矿物则是指所研究元素在其中的含量大大超过它在岩石总体中的含量的那种矿物。如上例中长石为Pb的富集矿物（长石中Pb含量大大高于岩石中Pb含量），黑云母和普通角闪石为Zn的富集矿物（Zn在这种矿物中的含量分别明显高于Zn在岩石中的含量）。

区分载体矿物和富集矿物的必要性在于，各该微量元素的主要量远非经常都赋存于富集矿物中，例如，Tl和Rb在岩石中的富集矿物是黑云母，但它们的主要量却是赋存于钾长石中，后者的Tl和Rb含量经常大大地低于黑云母。因此，在花岗岩类岩石中Tl和Rb的

富集矿物是在岩石中含量少的黑云母，而载体矿物则是做为岩石主要造岩矿物的钾长石。

查明了元素在岩石中的富集矿物和载体矿物之后，我们就把握住了探讨元素分配影响因素的突破方向。例如，要找出花岗岩比较富Pb的原因，就需从钾长石中为什么富 Pb 这个关键点去突破，而决定Zn在岩石中含量的关键，就在于 Zn 在镁铁硅酸盐矿物中的富集以及这些矿物在岩石中含量的高低。在探讨影响花岗岩类岩石中 Tl和 Rb 含量的因素时，就需要考虑黑云母和钾长石在岩石中的相对含量以及阐明Tl和 Rb 在含钾矿物中相对富集的原因。

1.4.3 元素含量的概率分布

上面讨论的都是元素在各种地质体中的平均含量，它们乃是对同一地质对象（的不同部分）进行多次测定结果的算术平均值。实际上，任何一种岩石和矿物中元素的含量总是起伏波动的，而且起伏波动的幅度又各有不同。因此，仅仅用平均含量来表征元素含量的特征并不全面，因为平均含量不能说明岩石和矿物中元素含量起伏变化的幅度及其变化规律。为了要全面地描述元素含量的特征，必须：(1) 指出含量出现在任一给定含量值区间内的概率，(2) 确定平均含量，(3) 反映出含量分布（起伏波动）偏离平均值的程度。元素含量的概率分布（函数）能全面满足上述要求。因此研究矿物和岩石中元素含量的概率分布的型式和特征就成为一个极重要的任务。解决了这一问题，就可以从统计学上取得更多的信息，从而得出一系列更有意义的地球化学结论。

例如，阿伦斯（1965）曾研究SiO_2含量在流纹岩和玄武岩两类岩石中的概率分布。在研究玄武岩中SiO_2含量的概率分布时，他首先将世界各地401个玄武岩样品 SiO_2 含量值的变化范围划分成若干含量值区间，统计了含量落入各区间的样品数，并计算出含量出现在每个区间内的频率和累积频率（表1.20）。

用表列各区间含量值的频率对含量作直方图，并据此作出频率分布曲线，即图 1.7 左方的曲线。通过同样的方法，也可作出流纹岩中 SiO_2 含量的频率分布曲线（图1.7右方曲线）。

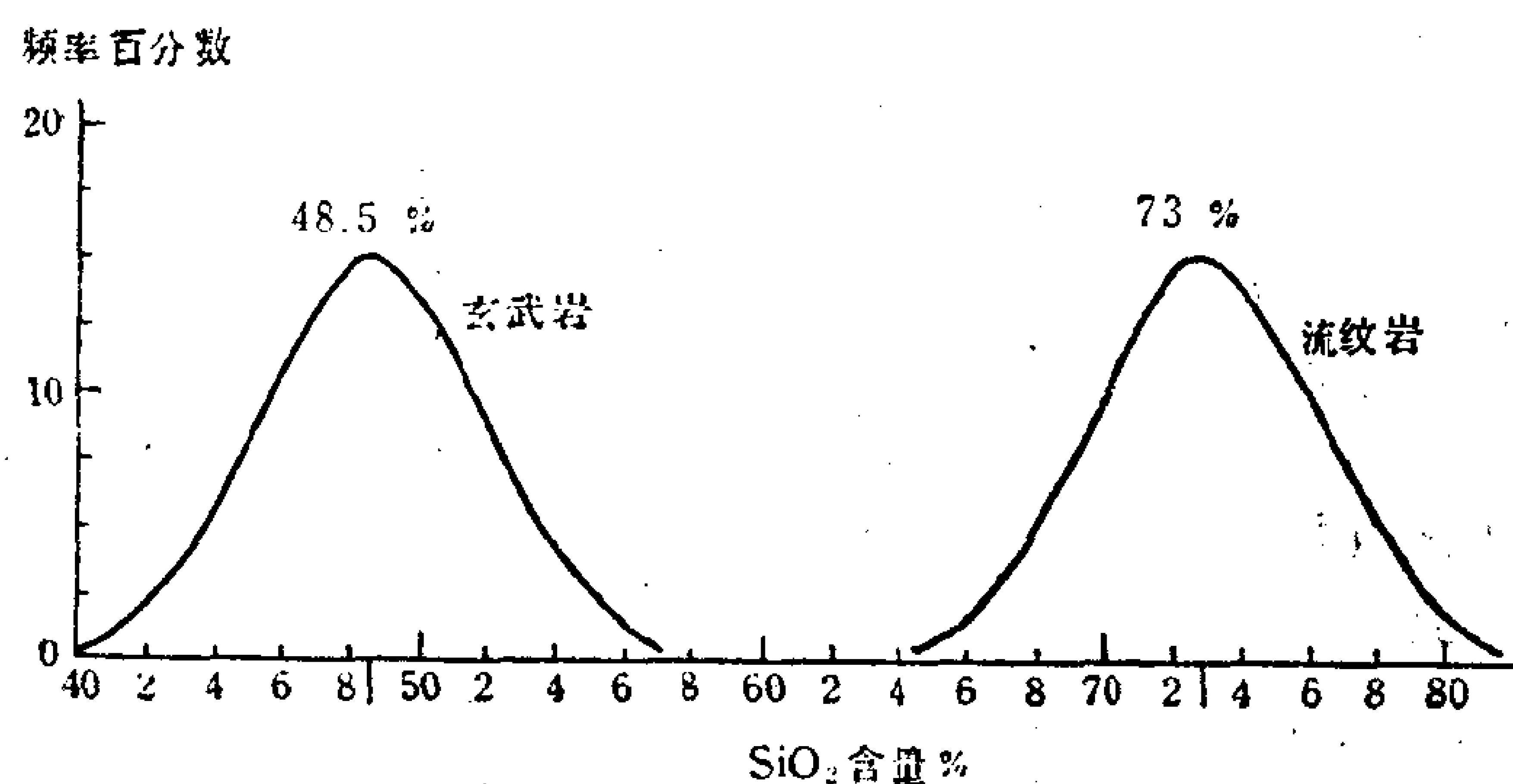


图 1.7 玄武岩和流纹岩中SiO_2含量的频率分布曲线

（据L. H. 阿伦斯，1965）

频率分布曲线可以反映元素含量概率分布的型式和特征。若频率分布曲线呈钟状（如图1.7中的曲线），对于通过顶点的纵坐标对称，两翼有两个拐点，渐近地接近于横坐标轴，称此种分布型式为正态分布。所以玄武岩和流纹岩中 SiO_2含量的概率分布都属正态分布型

表 1.20　玄武岩中SiO_2含量的频率统计

（据L.H.阿伦斯，1965）

SiO_2含量(%)的区间	每个区间内的样品数(频数)	每个区间内的频率(%)	每个区间内的累积频率(%)
39—40	2	0.50	0.50
40—41	3	0.75	1.25
41—42	5	1.25	2.50
42—43	10	2.50	5.00
43—44	24	6.00	11.00
44—45	24	6.00	17.00
45—46	33	8.25	25.25
46—47	34	8.50	33.75
47—48	46	11.50	45.25
48—49	47	11.75	57.00
49—50	43	10.75	67.75
50—51	32	8.00	75.75
51—52	40	10.00	85.75
52—53	28	7.00	92.75
53—54	14	3.50	96.25
54—55	7	1.75	98.00
55—56	5	1.25	99.25
56—57	3	0.50	99.75
>57	1	0.25	100.00

式。

分布的型式也可以用概率格纸加以检验。在这种格纸上以累积频率百分数对含量值作图，若所得累积频率图为一直线，则此分布为正态分布。例如，玄武岩中SiO_2含量的累积频率百分数在概率格纸上就呈一条直线（图1.8）。

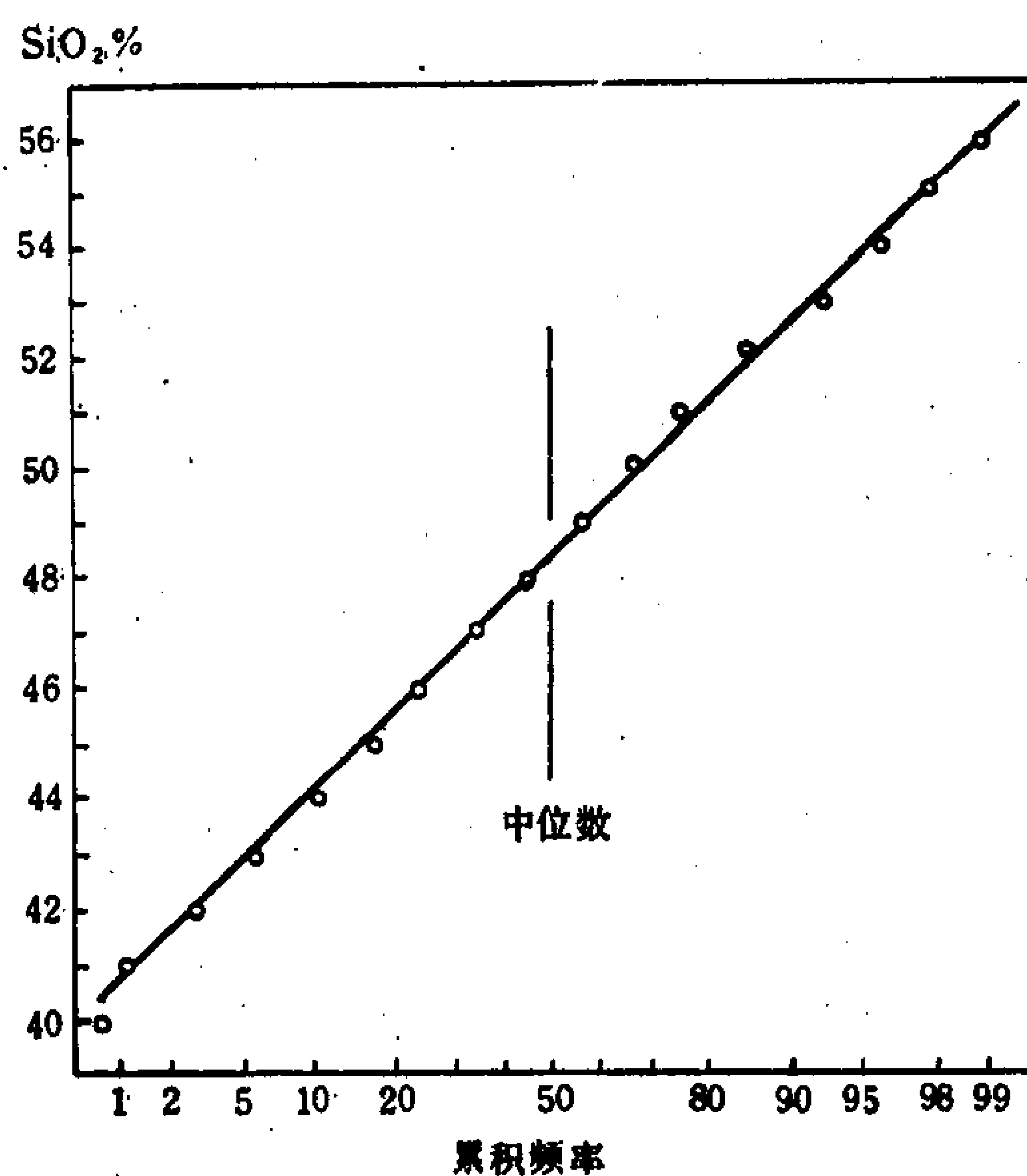


图 1.8　401个玄武岩样品中SiO_2含量分布正态程度的概率格纸检验
（据L. H. 阿伦斯，1965）

正态概率分布曲线的位置和形状特征是分别由变量（在这里为元素的含量）的平均值（$\bar{x}$）和变量的标准离差（σ）所决定的。变量的平均值决定着分布曲线的位置。例如，玄武岩中SiO_2含量的平均值为48.5%，则SiO_2含量频率分布曲线顶点对应的横坐标值（相当平均值）就应为SiO_2含量相当于48.5%的点，所以这个曲线位于图 1.7 中的左方；同样，由于流纹岩中SiO_2的平均含量为73%，所以它的频率分布曲线则位于图中的右方。变量的标准离差σ决定着曲线的形状，σ较小时，峰值较高，曲线较陡而宽度较窄；σ较大时，峰值较低，曲线较平缓而宽度较大。所以频

率分布曲线的形态可以反映变量标准离差σ的大小，而后者则是变量偏离平均值程度或变量离散程度的度量。标准离差σ的值也可依据下式求出：

$$\sigma=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}$$

式中x_i为样品中变量的观察值，$\bar{x}$为变量的算术平均值，n为样品总数。

若依上述方法作图，频率分布曲线呈正向倾斜（曲线的峰偏左），但以含量值的对数作图，分布曲线呈钟状对称，则称此分布为“对数正态分布”。在采用对数标尺的概率格纸上，以累积频率百分数对含量值作图，如得出的结果为一直线，同样也证明此含量概率分布属于对数正态分布型式。对于对数正态分布的情况说来，只要我们以含量的对数值来代替含量值（真数），则上述关于正态分布的一切特性及意义仍然保存。

自从1925年列文生—列辛格（Ф. Ю. Левинсон—Лессинг）指出喷出岩中多数常量元素氧化物的含量呈正态分布和1940年拉祖莫夫斯基（Н. К. Разумовский）指出岩石和矿石中许多元素含量的统计分布曲线接近于对数正态规律以来，在五十和六十年代曾对岩石和矿物中元素含量的概率分布型式问题进行了大量的研究工作，并进行了较长时间的讨论。根据多数人的意见，岩石和矿物中元素含量概率分布的最常见型式是对数正态分布，其次是正态分布。也有介于两者之间的其它分布型式，但较少见。例如，奥尹塔（Oertel, 1969）指出某些数据组对于γ和β分布函数的拟合程度优于对数正态分布函数。但五十年代阿伦斯（Ahrens, 1954, 1957）所提出的常量元素服从正态分布，微量元素服从对数正态分布的概括成了当时最有影响的观点。

后来人们发现，地质体中元素的概率分布型式与该地质体的形成历史有关。1960年维斯特里斯（A. B. Vistelius）进一步作了理论分析，得出如下结论：由单一地球化学过程所形成的单一地质体中，化学元素的含量服从正态分布；由数个地球化学过程叠加所形成的复合地质体中，化学元素的含量偏离正态分布，并且多为正偏（其中有些服从对数正态分布）。他将这一结论称为“地球化学过程的基本定律”。戈维特等（G. J. S. Govett等, 1975）通过计算机模拟研究支持了维斯特里斯的结论，他们指出：在给定随机数的正态总体上，局部叠加另一随机数正态子体作为“异常”，结果导致频率分布正偏。

维斯特里斯对于多次地球化学过程叠加结果导致正偏而又非对数正态分布的情况，给出了元素含量的概率分布密度函数的表达式

$$f(x)=\sum_{i}P_i f_i(x)$$

其中$f_i(x)$为正态分布的密度函数，P_i为第i个正态母体的权系数，i为地球化学过程的期次。

从上式可以看出，维斯特里斯认为元素含量的概率分布型式偏离正态是由于多个正态母体混合所致。根据“地球化学过程的基本定律”可知，由单一地球化学过程所形成的单一地质体中，化学元素的含量服从正态分布，设其随机变量为x_1；若在此地质体上再均匀地叠加另一个地球化学过程，则根据“基本定律”，新叠加的过程本身造成的元素含量分布亦服从正态分布，设其随机变量为x_2，则两个过程叠加的结果产生一个新的随机变量$y=x_1+x_2$。概率论中已经证明y亦应服从正态分布。然而，地球化学过程的叠加往往是不

均匀的，局部的。这就使得复合地质体中元素的含量分布不是随机变量y，而是x_1和x_2的混合体，从而，不服从正态分布。

基于上述“地球化学过程的基本定律”，同时考虑到地壳中各种地质体常常受到后期各种地球化学过程的叠加影响，而这种叠加影响（特别是引起微迹元素含量变化的一些后期过程）又非均能借助野外肉眼观察和室内显微镜研究等方法所能鉴别和消除的，于崇文（1986）认为，笼统地用样品测定的元素含量的平均值来表示地质体的元素丰度是不恰当的，因为这种方法并未将初始本底和后期作用的叠加区分开来，从而不能真实地反映“丰度”概念中所包含的“初始本底”的含义。为此，他提出了以上述“基本定律”为基础，应用柯尔莫各洛夫正态检验的方法，在计算机上自动剔除不服从正态分布的超差样品，以消除后期叠加作用的影响，并求得反映初始本底的元素丰度值。在此基础上，于崇文又设想采用地质体中元素含量的平均值（M）与丰度（A）之比值（M/A），即“后期作用叠加强度系数”，来反映所研究的地质体受后期各种地球化学过程（包括成矿过程）叠加影响的强度。在南岭韶关地区区域地球化学研究中，他们比较成功地利用了这一系数判断各种成矿元素可能的赋矿层位及地层提供成矿物质的可能性。

在进行各类地质体之间的对比时，应用其中元素含量的分布型式及统计特征值，比单纯应用元素含量的平均值，将会取得更好的效果。例如，有些侵入体，尽管岩石特征和某些元素的平均含量比较接近，但却在元素含量分布型式和标准离差方面存在差异。这可说明这些岩体在成因，形成环境或者在遭受后期各种过程的影响上应该存在着差别。一般情况下，含矿岩体（受矿化、蚀变等影响）的元素含量不服从正态分布，其中成矿元素的平均含量，尤其是标准离差可明显地高于不含矿岩体。

总之，对岩石和矿物中元素含量进行概率分布研究，不仅可以揭露出在含量数据中用一般方法所不能发现的潜在规律，使地球化学研究工作可以更加深入一层；同时这种研究还可提供区别含矿和无矿地质对象的统计学的标志，因而它又具有重要的实际意义。此外尚需指出，随着概率统计分析的发展，现在已有可能应用专门的多元统计方法（因子分析、聚类分析等）来研究元素的含量，探讨元素的共生组合和自然分类。这是值得注意的研究方向。

主要参考文献

〔1.1〕 中国科学院贵阳地球化学研究所，1977，《简明地球化学手册》，科学出版社。

〔1.2〕 黎彤、饶纪龙，1965，论化学元素在地壳及基本构造单元中的丰度，《地质学报》，第45卷，第一期。

〔1.3〕 黎彤，1976，化学元素的地球化学丰度，《地球化学》，第3期。

〔1.4〕 于崇文等，1986，《广东一六地区区域地球化学研究》，地质出版社。

〔1.5〕 Ahrens, L. H, 1965, Distribution of the Elements in our planet.

〔1.6〕 Ahrens, L. H., 1968, (Editor), Origin and Distribution of the Elements, Pergamon-Press, Oxfordlondon.

〔1.7〕 Govett, G. J. S., 1975, Goodfellow, W. D., Chapman, R. P., et al, Exploration Geochemistry; distribution of elements and recognition of anomalies., J. Int. Assoc. Math. Geol. 7, 415—446.

〔1.8〕 Mielke, J. E., 1979, Composition of the Earth's crust and distribution of the elements, in: Siegel, F. R. (Editel), Review of research on modern problems in geochemistry Int. Assoc. for Geochem and Cosmochem.

〔1.9〕 Perrin, M. B., 1975, An Introduction to the chemistry of Rocks and Minerals.

〔1.10〕 Ringwood, A. E., 1977, Composition of the Core and Implications for Origin of the Earth., ‹Geochemical Journal›, Vol. II, The Geochemical Society of Japan.

〔1.11〕 Ringwood, A. E., 1979, Composition and Origin of the Earth., in: The Earth Its Origin, Structure and Evolution. Edited by Mc-Elhinny, M. W..

〔1.12〕 Rösler, H. J. /Lange, H., 1976, Geoch mical Tables.

〔1.13〕 Ronov, A. B. and Yaroshevskiy, A. A., 1976, A rew model for the chemical structure of the Earth's crust. Geochem. Int. 13, No. 6, 89-121.

〔1.14〕 Войткевич, Г. В. и Закруткий, В, В., 1976, Основы геохимии.

〔1.15〕 Ронов, А. Б., Ярощевский, А. А., 1957, Химическое строение Земной коры. ‹Геохимия›.

〔1.16〕 Тугаринов, А. И., 1967, Общая геохимия.

〔1.17〕 Щербина, В. В., 1972, Основы геохимии.

第二章　元素的结合规律与赋存状态

元素分布分配现象是地质作用的结果，由第一章的叙述可以看出，在周期表中化学性质相近的元素有一致的分配特征。这一事实说明，认识元素地球化学行为的原因应从元素的性质和环境物理化学条件入手。费尔斯曼曾提出从内因和外因两方面研究元素的迁移。现代地球化学总结出元素分配的晶体化学控制、热力学控制和动力学控制三方面的因素（P. Henderson, 1982）。

本章重点讨论元素分配的晶体化学控制问题。其实质是元素按化学性质不同选择有利的阴离子与之结合，表现为元素在各种共存相间的不均匀分配。由化学理论已知，元素在不同条件下表现出来的各种性质和行为都与它们的原子结构有关；而两种元素的结合（化合或共生）方式取决于原子之间作用力的性质，即化学键的本质。多年来，化学价键理论广泛应用于地球化学，对离子键型的结合性质和离子的行为得到了符合实际观察资料的解释。现代晶体化学研究分为两个方向（波维特 Prewitt, 1985）：实验晶体化学方向和量子力学方向。以量子力学为基础提出了晶体场理论、配位场理论、分子轨道理论等化学键模型。这些理论应用于解释固体的物理性质、矿物的化学成分以及元素间结合关系等，提高了地球化学的认识深度，尤其是对了解过渡族元素和非离子键性结合的元素习性方面提供了理论依据；无疑是个有深远意义的方向。而在当前地球化学研究中，从应用观点考虑，大多同时引用几种理论模型说明元素的结合习性。在许多情况下它们是互相补充的。本章重点根据几种键模型分类叙述元素在地壳中相互结合的规律。

2.1　元素的地球化学亲合性

2.1.1　自然物理化学体系及其形成物

地球化学是研究自然化学作用，以及元素在自然体系中迁移演化规律的科学。在此应特别强调，自然条件下元素间互相作用与人为控制的化学反应的区别。地壳和地球范围内的自然作用体系有以下主要特点：

1）温度、压力等条件的变化幅度与人为制备的条件相比是有限的，如地壳和上地幔的温度变化幅度为－80—1800℃，压力由 $0.0n$—10^{10}Pa（十万大气压）。现代实验设备可以制备的温度极限可以从接近绝对零度（0.000001K）到超高温 5×10^{4}℃（等离子火焰），以致到100M℃（聚核反应）；压力条件可由真空到 1.2×10^{11}Pa。

2）自然作用体系中大量化学组分共存，浓度相差悬殊。任一地质作用都可以看成是由92种元素参加的体系，$C=92$，如果考虑同位素则可以有354种核素。92种元素以其各自丰度决定的量比参加化学反应。这与实验室中观察的通常为有限组分数，由高纯试剂，按理论量比设计的化学反应有很大区别。

3）为开放体系，具多变度单向发展演化的特征。地球化学作用中体系与环境之间存在充分物质和能量的交换，以致由于外来成分的加入完全改变作用的性质和条件。因此，

地球化学作用都具有时间上分阶段演化的特征，如一股岩浆期后溶液活动，由于不断加入来自围岩的孔隙溶液和淋取成矿物质，晚期变为后生侧分泌性质的溶液。

4）为自发进行的不可逆过程，反应进行的方向、速率、限度受体系能量效应的制约。地质作用的原动力——能源来自地球本身，地球热量的空间分布控制着地球化学过程进行的规模和强度。自然作用体系为多相多组分反应体系，化学反应间受动力学因素互相制约，具不彻底性。

由上述各方面因素影响，使自然作用产物具有许多有意义的特点：

1）所形成的自然稳定相—矿物及各种流体相总数目有限，自然化合物种类不多；各种矿物的分布丰度相差很大：如据矿物学统计迄今所发现的矿物总数大约2000多种（不包括天然有机化合物）；矿物化合物大类只7种，矿物总族数不过200；而实验室中人工制取的化合物总数达三十万种，动植物种数达数万种之多。很显然，地球的物理化学条件相对不大的变化幅度控制着矿物总数和种类。

2）元素成组分类形成自然组合，如果按阴离子分类，地壳中只有含氧化合物、硫化物、卤化物、自然元素类，以及稀少的砷化物、硒、碲化物等类矿物。与各种阴离子结合的阳离子则形成特征各异的共生元素，这反映了自然作用体系中元素按与阴离子结合而分类的习性。

3）自然稳定相—矿物都不是纯的化合物，每一种矿物都构成一个成分复杂、含量变化的混入物系列。混入物元素与主成分性质相近，在矿物中占据一定的构造位置，称为固溶体。固溶机制解决了自然体系组分多而相数少的矛盾。

4）矿物之间按一定生成环境形成有规律的共生组合。如岩石分大类，矿床按类型都由特征的矿物组合构成。这些事实说明，在地壳条件下的物理化学环境和一定的物质成分所确定的自然作用体系和化学反应类型经常会重复出现，并在一定程度上达到平衡。

总之，元素在自然界的存在和活动习性是有规律的，这种规律必须从元素本身的性质和地球的物理化学条件的结合上加以认识。本章拟从阴、阳离子间的化合和阳离子之间的共生这两个层次上展开讨论。

2.1.2 元素的地球化学亲和性

元素的地球化学亲和性，主要指阳离子在自然体系中有选择地与某阴离子化合的倾向性。可以设想，在一个有92种元素存在的地质作用中，元素有相同的几率与各种阴离子化合。然而，实际观察证明，一部分元素只“喜欢”与氧结合形成氧化物和氧盐类，而另一些元素则首先与硫化合形成硫化物。这就形成了地质学熟知的以造岩元素为主体的含氧矿物类组合和以重金属元素为代表的硫化物组合。二者的成因和富集条件是明显不同的。

戈尔德施密特最早发现这一现象。他在观察欧洲曼斯费尔德铜矿石冶炼过程中注意到，矿石经冶炼后在炉中形成四个相：金属铁相、硫化铁相（集中了铜和重金属硫化物）、硅酸盐炉渣和气相（CO_2，H_2O）。戈尔德施密特把冶炼过程和陨石中所观察到的铁陨石、陨硫铁以及球粒陨石的化学成分相对比，并结合地质作用中的矿物组合和元素共生规律提出了把元素分为亲氧、亲硫、亲铁、亲气和亲生物的分类。他并且还推测地球内部的壳层结构也应有类似的化学成分的分异。

可见元素的地球化学亲合性是一种普遍性规律，它是与元素基本化学特征有关的属性。经地质作用的全球物质——元素首先按亲合性划分为四个相，如图 2.1。元素地球化

学亲合性的内在原因，可从以下几方面分析。

1. 元素的基本化学性质 亲铁性指元素在地壳中倾向于以自然金属元素状态存在的性质，代表性元素有铂族、Cu、Ag、Au、Fe、Co、Ni、等。这些元素的基本特征是原子具有d亚层充满或接近充满的电子构型，即最外层为18或接近18个电子的原子——称为惰性金属型构型。其基本化学性质为具有较高的电离能。由表2.2列电负性数据可见，铂族和第一、二副族元素$x=1.8-2.1$，处于电负性水平方向变化的过渡带，在化学反应中表现为能保持原子的电子不被剥夺，同时也无力夺取外来电子，保持电中性，而无亲阴离子性。

阿伦斯和别捷赫金（А. Г. Бетехтин）曾利用元素的电离能和电负性作为度量金属离子与其它阴离子（主要是氧和硫）作用形成化学键的强弱程度的标准。并指出，只有同硫可以形成高度共价性质的化学键的金属才会显示出亲硫倾向（亲铜性）；同样，只有那些同氧形成以离子键性质为主的化学键的金属才是亲石（亲氧）的元素。

元素电负性之间的差值可以为判断化学键性质提供良好的标尺。可以根据金属离子与氧（电负性为3.5）或硫（电负性为2.5）的电负性差值来判断元素的亲氧性或亲硫性。在表2.1中列出了第四周期部分元素离子的电负性及其与O^{2-}和S^{2-}电负性的差值，反映出元素亲氧或亲硫倾向的渐变规律。

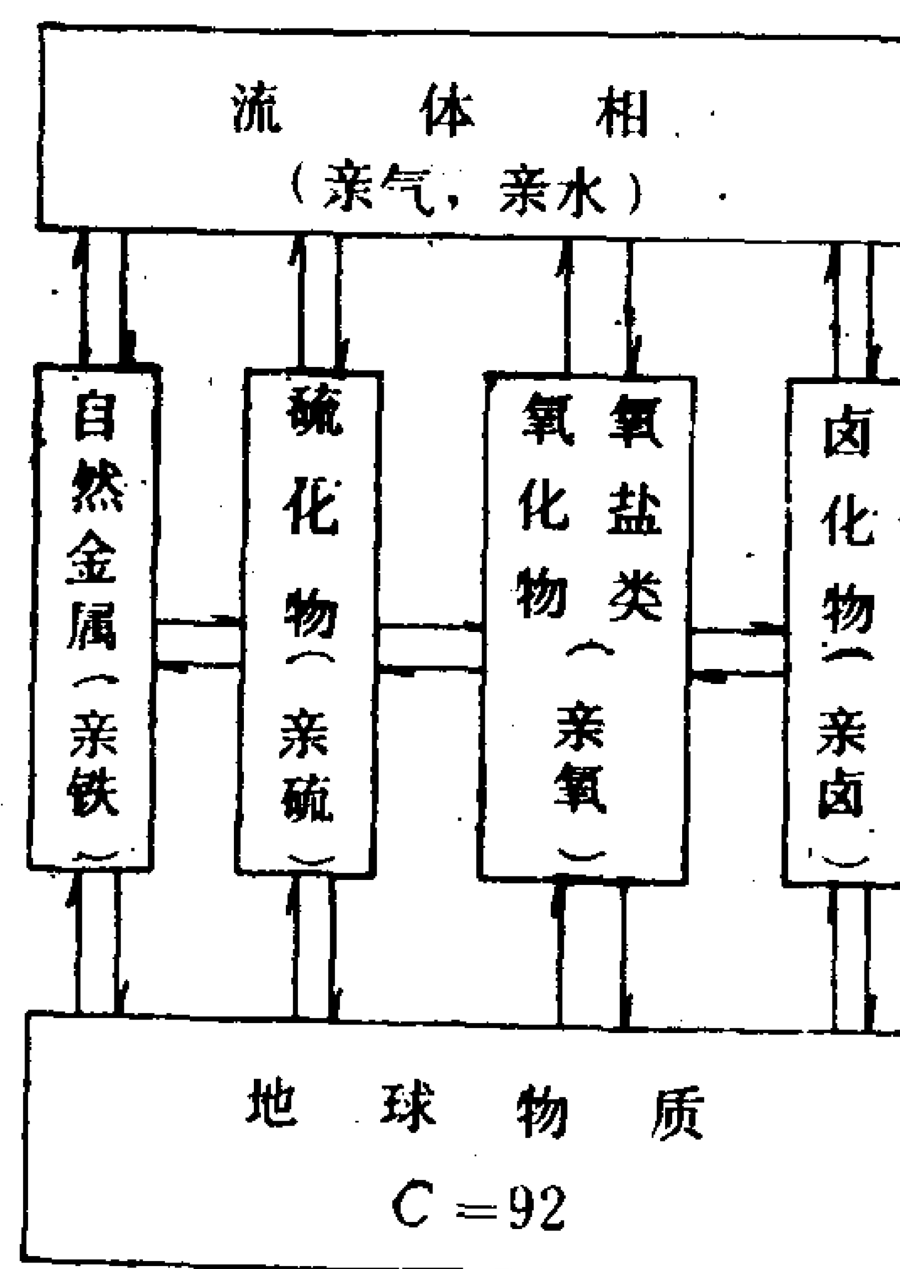


图 2.1 元素的地球化学亲合性与地球物质的分异

表 2.1 元素的电负性与亲合性关系

	K	Ca	Sc	Ti	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co	Ni	Cu^{2+}	Zn
电负性 X	0.8	1.0	1.3	1.6	1.4	1.4	1.4	1.7	1.7	1.8	2.0	1.5
ΔX金属与氧	2.7	2.5	2.2	1.9	2.1	2.1	2.1	1.8	1.8	1.7	1.5	2.0
ΔX金属与硫	1.7	1.5	1.2	0.9	1.1	1.1	1.1	0.8	0.8	0.7	0.5	1.0
	无亲硫倾向性							有亲硫倾向性				

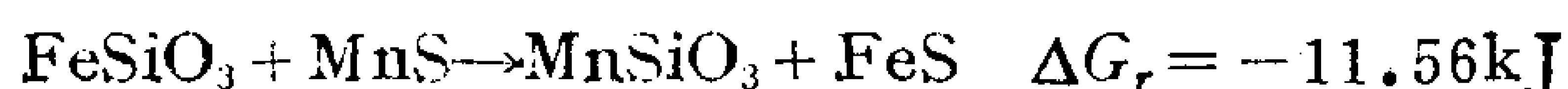
亲氧倾向性减弱（离子键成分减少）→
亲硫倾向性增强（共价键成分增多）→

2. 化合反应的能量效应 如果把金属元素形成氧化物和硫化物的生成自由能（换算成每一个氧或硫原子的）ΔG_f值由高的负值到低顺序排列得如下序列：

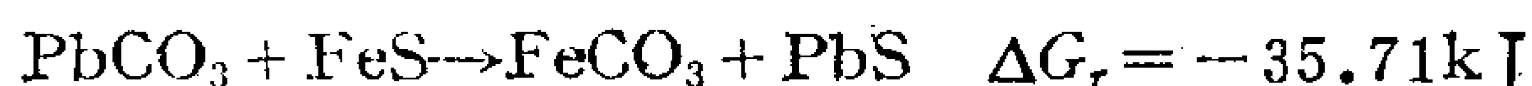
Ca、Th、Mg、Al、Zr、U、Ti、Si、V、Na、Mn、Cr、K、Zn、W、Sn、Mo、Fe、Co、Ni、Pb、Cu、Bi、Pd、Hg、Ag。这与按亲硫性增强排列顺序大体相同。戈尔德施密特指出，形成的氧化物和硫化物ΔG_f值大于FeO(−245.93kJ/mol)和FeS(−101.33kJ/mol)的元素具亲氧性，低于Fe的为亲硫元素（排在序列中Fe之后）。而那些形成氧化物和硫化物的ΔG_f都低的一组元素如Ag、Hg、Pd等表现出明显的亲铁性，地壳中易形成自然

金属元素态存在。

受亲氧、亲硫性强弱程度控制，地壳中下列性质的化学反应是正向进行的：



$$FeSiO_3 + MnS \rightarrow MnSiO_3 + FeS \quad \Delta G_r = -11.56kJ$$



$$PbCO_3 + FeS \rightarrow FeCO_3 + PbS \quad \Delta G_r = -35.71kJ$$

因此，地壳中元素根据其亲硫、亲氧倾向性强弱通过置换反应自动调整其结合状态而形成适应亲合性规律的稳定矿物组合。

3．元素的丰度因素　元素的亲合性分类是在地壳（地球）的元素丰度和物理化学条件下表现出来的。由于元素的丰度不同，在天然化学反应中反应物之间的量比一般是不符合化学计量比例的。例如，根据地壳克拉克值粗略计算阴离子元素（O、S、F、Cl等）总摩尔数与阳离子总摩尔数大体上相当或略有盈余。这由于具挥发性的阴离子在地球表层富集；如果加上地幔层或用地球总体丰度计算，则阴离子总量不足。在地壳深部，阴离子不足的环境中只能有一部分阳离子与阴离子化合呈氧化态，而另一部分保留自然金属状态。根据热力学原理，元素参加化学反应的顺序按反应的吉布斯自由能（$-\Delta G$）由大到小的顺序进行。对那些形成氧化物和硫化物的$-\Delta G$都低的元素如：Pt族、Au、Hg、Ag等在阴离子不足的体系中只能呈自然元素形式存在，即为亲铁元素。

在阴离子之间O的丰度大大高于S、F、Cl等，在争夺阳离子的"竞争"中，反应$-\Delta G$大于FeS的元素形成硫化物矿物，构成亲硫元素组合。其中铁具有特殊的作用，Fe是高丰度元素，同时具有亲硫、亲氧和亲铁的过渡性。在氧不足的体系中，元素与O_2化合按$-\Delta G$值由大到小的顺序进行，到铁由于其丰度高，可以消耗掉全部剩余的O_2，以致多余一部分Fe与硫化合或呈自然铁存在，而使排在FeO下面的元素不能与氧结合。在与硫化合的顺序中Fe同样可以起到反应"制动剂"的作用，别列尔曼（А. И. Перельман, 1965）总结上述现象，并称为"化学反应的制动原理"。

2.1.3　元素的地球化学分类

元素亲合性的划分也是元素自然组合的最基本的划分。亲合性相同的元素具有相近的地球化学性质，表现出紧密共生迁移行为。在此基础上将元素进行系统的分类。元素周期系实质上就是化学元素的一种自然分类，但是对于地球化学来说这还不够，地球化学还要求说明原子结构与元素在天然作用过程中的行为和自然组合之间的联系。这就必须在周期表的基础上，结合元素的自然组合及各种地球化学特征作出进一步的分类，称为元素的地球化学分类。几种重要的分类如下：

1．戈尔德施密特的分类　是以其地球的起源和内部构造的假说为基础的。他根据化学元素的性质与其在各地圈内的分配之间的关系将元素分为四类，见图2.2。

1）亲石元素：离子的最外电子层具有8电子（s^2p^6）惰性气体型的稳定结构，氧化物的形成热大于FeO的形成热，与氧的亲合力强，易熔于硅酸盐熔体，主要集中在岩石圈。

2）亲铜元素：离子的最外层电子层具有18电子（$s^2p^6d^{10}$）的铜型结构，氧化物的形成热小于FeO的形成热，与硫的亲合力强，易熔于硫化铁熔体。主要集中于硫化物——氧化物过渡圈。

3）亲铁元素：离子的最外电子层具有8—18过渡型结构，氧化物的形成热最小，与氧及硫的亲合力均弱，易熔于熔铁；主要集中于铁——镍核。

4）亲气元素：原子最外层具有8个电子，原子容积最大，具有挥发性或易形成易挥

H
He Li Be B C N O F
Ne Na Mg Al Si P S Cl
Ar K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br
Kr Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I
Xe Cs Ba TR Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At
Rn Fr Ra Ac Th Pa U

图 2.2 戈尔德施密特元素地球化学分类
粗实线为亲铁元素，细实线为亲石元素，虚线为亲铜元素，点线为亲气元素

发化合物，主要集中在大气圈。

此外，戈氏还划分出"亲生物元素"，这些元素多富集在生物圈内，如C、N、H、O、P、B、Ca、Cl、Na、Si等。

2. 查瓦里茨基的分类 以展开式元素周期表为基础，赋予原子和离子半径以重要意义，并根据元素地球化学行为的相似性将元素划分为十二族：氢族；惰性气体族；造岩元素族：Li、Be、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Rb、Sr、Cs和Ba；岩浆射气元素族：B、C、N、O、F、P、S、Cl；铁族：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni；稀有元素族：Y、Zr、Hf、Nb、Ta和稀土元素；放射性元素族：Ra、U、Th等；钼、钨族；金属矿床成矿元素：Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb；铂族；半金属和重矿化剂族：As、Sb、Bi、Se、Te、Po；重卤素族：Br、I、At。如图2.3。

H
He Li Be B C N O F
Ne Na Mg Al Si P S Cl
Ar K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br
Kr Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I
Xe Cs Ba TR Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At
Rn Fr Ra Ac Th Pa U

图 2.3 查瓦里茨基的元素地球化学分类

此外，维尔纳斯基、费尔斯曼、施奈德洪、萨捷斯基、卡多斯、刘本立等都提出不同的分类方案。经过近20多年来的应用和实际资料的积累可以看出戈氏的分类已被普遍应用，作为考查元素地球化学行为的基本属性。但对深入把握元素在复杂地质作用中的习性，戈氏分类又显得不够细。查氏分类也很受重视，它比较好地反映了元素在成矿和成岩作用中的意义。但查氏分类也存在不足，如稀有元素作为一个分类范围不够准确，目前对稀有元素的理解和划分很不一致。其次造岩元素的性质和行为比较笼统，重卤素族和钨钼族作

为单独一族又嫌太狭。

3. 为了总结和综合近20多年来地球化学研究成果有助于加深对元素性质和行为习性的理解，本教材采用一个新的分类方案。该分类以元素的电负性为基础考虑元素在成岩成矿过程中的作用和地壳中的主要赋存形式进行划分。鉴于元素地球化学性质和行为的过渡性和多重性，允许一部分元素跨属两个组。据此将元素划分为10族如下：(见图2.4)

1) 造岩碱性元素 Li、Na、K、Rb、Cs、(Be)、Mg、Ca、Sr、Ba，其中Be跨两个组。此组元素电负性低：$X=0.7-1.2$，易形成电正性离子。外层为S电子构型，具亲氧性。主要以活泼的阳离子形式迁移和存在，构成水溶液和岩石中的碱性组分。

2) 稀土元素族 包括镧系和钇。$X=1.1-1.2$；为$4f$电子充填构型（Y为$4d$充填），也属亲氧弱碱性阳离子，但通常为3价，水溶液中难溶，故此称为“土”，由于丰度低，不属造岩元素，常形成付矿物。

3) 高温成矿元素族或称酸土元素 Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Re、Tc。$X=1.4-1.8$；次外层d电子构型属过渡族，多数具变价性质，因此地球化学习性具多重性。其中Zr、Hf为两性，其余主要呈酸根络离子形式迁移或存在，行为特征为在高温岩浆热液作用中富集；

4) 放射性元素 $Z\geqslant84$，Po、At、Rn、Fr、Ra、Ac、Th、Pa、U。化学性质上分属于不同的族，$X=0.7-2.2$；它们都属于U、Th衰变系列的中间产物。除U、Th外，寿命短，丰度低，几乎没有独立的地球化学活动。U、Th属锕系，具$5f$型内第三层电子充填，为高价弱碱性离子，与稀土性质相似。

5) 第一过渡族 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni。为内层d亚层充填型（$d=1-8$）；$X=1.3-1.8$，具有由亲氧到亲硫的过渡性，与Fe紧密共生，富集于基性、超基性岩浆活动阶段。

6) 贵金属族 Ru、Rh、Pd、(Ag)、Os、Ir、Pt、Au、(Hg)，其中Ag、Hg为跨族元素。$X=\sim2$；属于电负性与电正性之间的“电中性”元素，自然界以自然金属态产出为特征，为典型亲Fe元素。在基性和超基性岩中富集。

7) 亲硫重金属族 Cu、Zn、Ga、Ge、As、(Ag)、Cd、In、Sn、Sb、(Hg)、Pb、Tl、Bi。$X=1.5-2.2$；属外层p亚层电子充填型，但其离子为具充满的d亚层为特征，极

																H	He
Li	Be										Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

图 2.4 元素的地球化学分类

单框出的元素跨相邻两组

化率高与S^{2-}形成典型的共价键，具亲硫性，在各地质作用中形成硫化物相，并能达到高度富集。

8）造岩酸类元素族 (Be)、B、(C)、Al、Si、P。$X=1.5-2.5$；为外层p亚层电子充填，离子具充满的8或2电子的稳定结构，电负性较高，常以酸性络阴离子形式在水溶液中及熔浆中迁移，并形成含氧酸类矿物，构成各种岩石的基本结构骨架，也称为"造网"元素。

9）阴离子族 O、S、Se、Te、F、Cl、Br、I。为强电负性元素，$X=2.1-4.0$；本族内元素间形成共价键化合物。高温具挥发性，水溶液中为强电解质，为良好的运矿剂。

10）地球挥发分 H、(C)、N、(O)、He、Ne、Ar、Kr、Xe。电负性高；除惰性气体外易形成共价化合物，常温下呈气态分子或原子存在于大气圈中，地质作用中构成流体相。对实现物质的迁移分异，矿质的活化沉淀有重要意义。

2.2 离子型键和离子的地球化学行为

元素阴阳离子间的亲合性搭配，受控于体系的能量有利原则，其根本机制是形成各自最稳定的化学键，因此元素基本的地球化学分类也可以看成是键型的划分。

2.2.1 元素的成键规律

1. 元素的电负性 原子是由原子核和核外电子构成的复杂体系，电子的运动具波动和粒子的二象性。当基态原子受到物理作用冲击或参加化学反应时，电子特别是外层电子的运动状态发生变化，表现为原子的热、电、光、磁等方面性质的变化；因此，原子本身是一个微观的物理化学体系。它与环境，如化合物晶格，进行物质和能量的交换，并自发地调整其内部结构和电子的运动状态，力求与所处的环境达到平衡。原子的这种性质可以理解为原子在化合反应中表现的自洽性（Self－Consistency）。

每一种原子适应外界条件变化的应变能力可以用许多种物理化学参数度量，其中最便于应用的是元素的电负性。按穆莱肯（Mulliken）电负性的定义为：

$$X=I+E \tag{2.1}$$

式中X——电负性；I——电离能；E——电子亲和能。表2.2中列出了戈迪计算的元素在各种价态的电负性值，以$X_{Li}=1$的相对数值表示（鲍林和绵莱肯给出的以eV为单位的电负性值见〔2.11〕中，其对比规律一致）。

应用电负性参数便于说明元素的地球化学性质和行为：鲍林提出，根据相互化合的两原子的电负性之差可粗略估计其成键的共价性比份。其次，根据周期表各族元素电负性与氢的电负性比较，可以划分元素在化学反应中的酸碱性特征。这样，元素的电负性包含着其在自然反应中表现酸碱度的标度，从而作为基本性质决定其迁移性质和赋存形式。由表2.2可见，周期表中电负性最高的元素是F($X=4$)，最低为Cs($X=0.7$)。氟原子是最强的氧化剂，从电负性数值上$I+E=4$，具最高的电离能和电子亲合能，即保持本身电子的能力最强，同时还有很强的从其它原子夺取电子的能力，为强电负性元素。相反Cs则既不能夺取电子，同时电离能也很低，极易失去电子，为强电正性元素。其它元素的化合性质都可以从两个极端情况得到认识：如周期表由左到右X值增大。到第八族$X=1.8-2.1$，铂族元素的主要性质为明显的化学惰性，电离能很高，但仍属电正性元素，即不能夺取电

表 2.2 元素的电负性

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.6	V (Ⅲ)1.4 (V)1.9	Cr (Ⅲ)1.6 (Ⅵ)2.2	Mn (Ⅱ)1.4 (Ⅲ)1.5	Fe (Ⅱ)1.7 (Ⅲ)1.8	Co 1.7	Ni 1.8	Cu (Ⅰ)1.8 (Ⅱ)2.0	Zn 1.5	Ga 1.5	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.5	Nb 1.7	Mo (Ⅳ)1.6 (Ⅵ)2.1	Tc (V)1.9 (Ⅶ)2.3	Ru (Ⅷ)2.0	Rh 2.1	Pd 2.0	Ag 1.8	Cd 1.5	In 1.5	Sn (Ⅱ)1.7 (Ⅳ)1.8	Sb (Ⅲ)1.8 (V)2.1	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	TR 1.1—1.2	Hf 1.4	Ta (Ⅲ)1.3 (V)1.7	W (Ⅳ)1.6 (Ⅵ)2.0	Re (V)1.8 (Ⅶ)2.2	Os 2.0	Ir 2.1	Pt 2.1	Au 2.3	Hg 1.8	Tl (Ⅰ)1.5 (Ⅲ)1.9	Pb (Ⅱ)1.6 (Ⅳ)1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.4	Th 1.4	Pa 1.7	U (Ⅳ)1.4 (Ⅵ)1.9												

镧系元素	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.2

(据W.Gordy 和W.J.Thomas,1956)

子；反映了长周期元素电子构型为充满或接近充满的 d 亚层的基本特征。周期表的右半部从H、B、Si、As、Te到Po、At为一条 $X=1.8—2.1$ 的对角线，是金属和非金属的分界线，从电负性性质上看，这些元素同氧化合时，与氧争夺电子的能力与氢相同，化学上表现为两性，构成元素酸碱性的分界线。$X>2$ 的元素与氧共用电子形成酸根络离子，显酸性，$X<2$ 的元素给出电子，呈简单碱性阳离子形式存在。因此，元素的电负性能够反映在化学反应中表现出来的原子的电子层结构特征，包含着元素在天然结合习性中有重要意义的亲合性（键性）和酸碱性。

2. 元素的成键规律　鲍林（Pauling, 1960）提出，互相化合的两个原子间形成的化学键性质与其电负性差有关的理论。并归纳出应用电负性差值 ΔX 估计化合物键性离子-共价比份的经验公式和经验曲线，如图2.5。根据给定化合物阴阳离子的电负性差值 ΔX 投点于图2.5的曲线便可求出化合物离子键性成分百分比 i 。图2.5曲线只适用于离子共价过渡型键的计算。如 CaF_2： $\Delta X=2.9$， $i=88\%$； NaCl： $\Delta X=2.2$， $i=71\%$； Fe_2O_3： $\Delta X=1.7$， $i=52.3\%$； SiO_2： $\Delta X=1.6$， $i=48\%$； Cu_2S： $\Delta X=0.8$， $i=15\%$。由此，可对元素间相互结合所形成化合物的键性作出定量估计，并可对元素的存在状态和活动性质进行

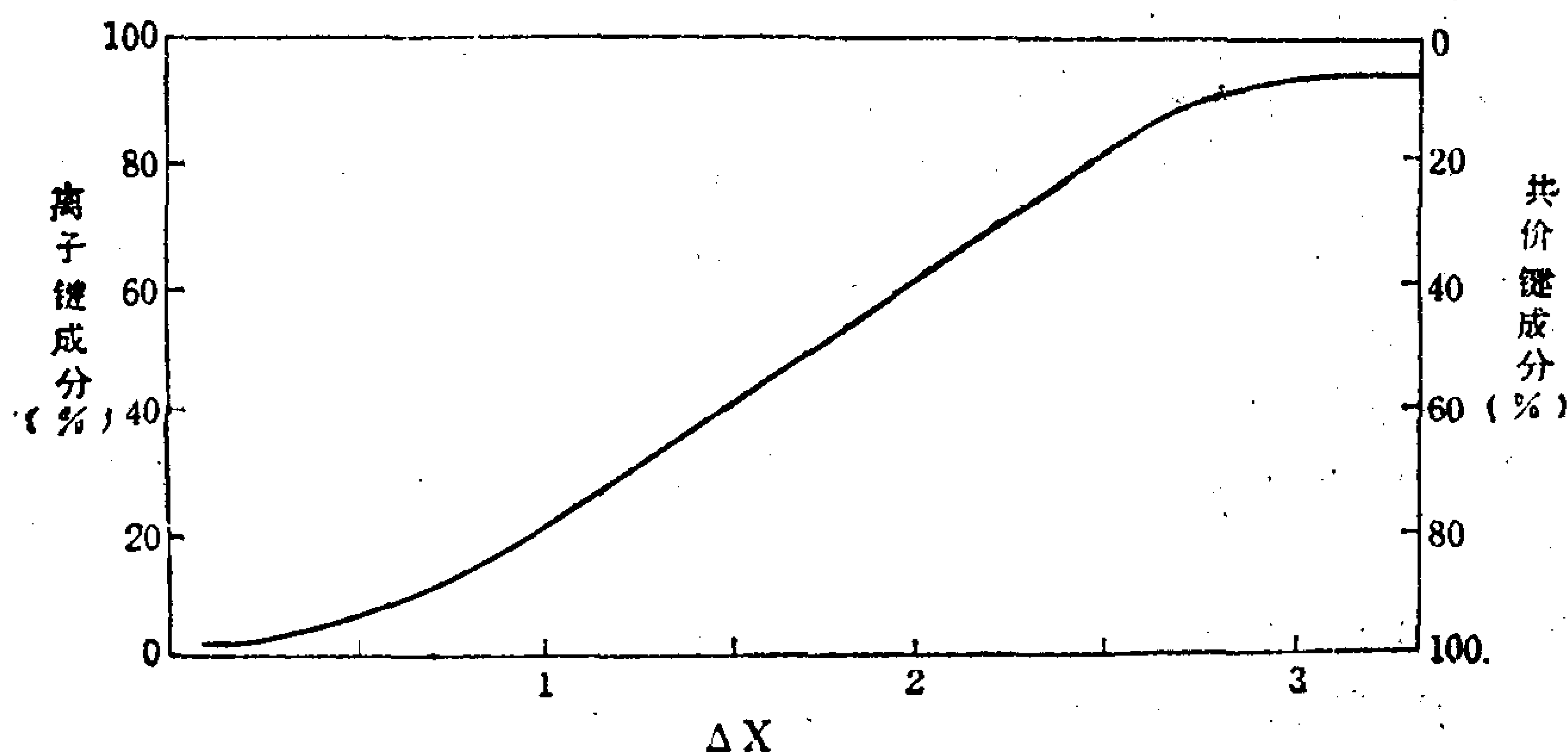


图 2.5　电负性差 ΔX 与键的离子性成分
（据鲍林，1960）

预测：

1）周期表右上角 $X>2.1$，以阴离子族为主的元素，其化合反应成键性有重要意义。

$X>2.1$，$\Delta X<1.0$，即这一组内元素相互反应或同原子间反应，形成共价键型化合物如 H_2O、CO_2、N_2、O_2 等。形成内部电性得到平衡的分子，常温下具挥发性，高温下能与金属元素结合形成挥发性化合物，为矿质搬运剂。

这组元素与 $1.7<X<2.1$ 的元素结合，$\Delta X=1.0—1.7$，形成共价键为主的酸性化合物，形成易溶于水的酸根如：SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、VO_4^{3-} 等易于迁移。当 ΔX 值比较大，如 Fe_2O_3、SnO_2、TiO_2 等或阴离子的电负性较低时，如 MoS_2，PbS等则形成难溶的共价键化合物，此时必须有高浓度及高电负性的络合剂如：Cl^-、F^-、S^{2-} 等出现，才能形成复杂络离子迁移。

强电负性离子与$X<1.4$的电正性元素结合形成以离子键为主或具过渡型的键。强离子键型化合物（$\Delta X>2$）大多易溶于水；而混有不同比重的共价键时$\Delta X=1.5—2$，则多属难溶型化合物，需要有高浓度强电解质络合剂才能使之迁移。

2）弱电负性元素$X=1.8—2.2$；这组元素分为两组：周期表右部的（p区）和左部的（ds区）。成键特征是该组在互相化合时（$\Delta X<1$）形成金属键化合物。该组元素与电负性稍低的元素$X=1.4—1.8$，化合时形成金属键到共价键过渡性的化合物或矿物或金属互化物，如砷钴矿——砷镍矿（$CoAs_2$—$NiAs_2$）、锑银矿（Ag_3Sb）、碲金矿（$AuTe_2$）等都属难熔类矿物。

3）电正性元素（$X<1.4$）之间相互化合形成自然界不能独立存在的金属键化合物。电正性元素只能与电负性阴离子或络阴离子结合成各种盐类化合物。其中碱金属的盐类离子键性最强，其硅酸盐类熔点较低，属地球物质中的易熔组分；碱金属的各种盐类也多为易溶性盐。因此，总的讲电正性元素中碱族在地质作用中迁移能力最强。

根据元素的成键规律可粗略归纳元素在地壳中的存在状态和总体迁移活动性如下：（1） 气相——强电负性元素及其金属化合物，内部形成共价键，外部为分子键；（2）易溶组分——离子键矿物、络合盐类；（3） 易熔组分——富碱富硅的硅酸盐类；（4）难溶组分——具非极性键（共价键、金属键）为主的硅酸盐、复杂氧化物及自然金属元素。

2.2.2 原子的大小与离子半径

根据晶体化学，关于晶体是由大量的微观物质单位（原子、离子、分子等）按一定规则排列成有序结构的概念，致使人们自然地从结构单位的大小出发来研究排列规则和晶体形态。由此形成原子是某种刚性球体以及离子半径的概念。从Bragg(1920）开始，先后有鲍林（1927），戈尔德施密特（1934），阿伦斯（1952），Белов(1954)，Бокий(1971)，Whittaker(1966)，Shannon(1969，1976）等十几位晶体化学家和地球化学家测算了元素的离子半径。

多年来离子具有一定的大小，及其加合性的观念深深地渗入到地球化学的各个方面。在以离子状态为主存在的元素和以离子键结合的体系（离子晶体、熔浆、水溶液）中，比较成功地说明了离子的行为和结构现象：如晶体中原子的最紧密堆积原理、配位多面体结构、离子间类质同象现象以及胶体体系对离子的吸附规律等。但是地球化学家很快便意识到，原子的大小并不是一成不变的常数，它随环境的许多物理化学条件而变化，如键性、原子的价态、配位模型，以及环境的温度压力等。后期的著作中注意了按不同的键型和配位结构给出相应的原子和离子半径，如分为离子半径、共价半径、金属半径、以致分子半径，构成一个复杂的半径体系。实际应用中，区分不同配位和化合价状态给出的离子半径体系在离子键性矿物中取得了较理想的效果。本节重点介绍善农-波维特有效离子半径体系。

1．离子半径　离子晶体中正负离子中心之间的距离等于正负离子半径之和。正负离子中心间的距离可以通过X光衍射法测得，一般常以NaCl构型（六次配位）的半径为标准，对其余构型的半径作一定的校正。求取离子半径的方法不下十几种，其中常用的方法有两种：一种是从球形离子间堆积的几何观点来计算半径，即戈尔德施密特法，另一种是考虑核外层电子吸引力来计算半径，即鲍林法。戈尔德施密特法的原理是，离子晶体构造基本上可视为球形负离子的最紧密堆积，其中的空隙为正离子所占据。正、负离子之间相互

接触。根据测定出的离子间距或晶格常数从简单的几何关系确定离子的半径。地球化学文献中引用最多的是戈尔德施密特(1934)提出的离子半径数值。戈尔德施密特根据X-射线实测离子间的距离，以F^-离子半径为1.33Å和O^{2-}半径为1.32Å推算的离子半径体系(表2.3)。

表2.3所列的都是以配位数为6的NaCl构型为基准的半径值，对于配位数不等于6的构型，离子半径值应乘以下表中所示的系数。例如CsI构型，配位数为8。Cs^+与I^-的鲍林离子半径之和为3.85Å，乘以1.03后为3.97Å，与实验测得CsI晶体的离子间距离3.96Å基本一致。

配位数(CN)	12	8	6	4
离子半径系数	1.12	1.03	1.00(标准)	0.94

2. 善农—波维特有效离子半径　1969年善农和波维特(Shannon and Prewitt)提出了“有效”离子半径表，1976年又进行了补充和修订。善农等指出晶体原子的间距和有效离子半径受配位数、电荷、电子的自旋态(第一过渡族)、阴离子的配位数、共价键性等因素影响而改变。他们认为如果已经考虑了离子的配位数、电子的自旋、电价，以及共价键性的影响等则应用阴-阳离子的加和性原则来估计晶体中原子间的距离是可行的。因此他们区别了离子的几种状态计算出目前最详尽的半径体系，并对各种因素的影响规律进行了讨论。

善农等确定离子半径的依据仍是戈尔德施密特的基本原理，即根据实测晶体中原子间距，以$r_{O^{2-}}=1.40$Å和$r_{F^-}=1.33$Å(CN=6)为参考标准。计算中使用了近几年来测定的1000多个氧化物和氟化物原子间距数据。同时考虑了离子的价态、配位数。对第一过渡族元素还区分了不同的电子自旋态，见表2.3和表2.4。善农、波维特指出，该半径体系为“经验”半径，其数据有统计代表性，更适用氧化物和氟化物矿物。“有效半径”的提法也在于强调这些半径是在特定的金属—氧、金属—氟键中实测求出的，其中包含共价键性的影响。1985年在青岛召开的地质矿产部“地球化学”教材编审委员会第四次会议推荐善农—波维特离子半径体系为地球化学教材通用表。

元素离子半径的变化规律由表2.3，2.4可见，尽管各家所给出的半径表数据不同，但总体变化规律是一致的。下列几点在地球化学上有较重要意义：

1) 同一周期内(周期表的水平方向上)离子半径随原子序数的增大而减小。因为原子序数增大时有效电荷增大，核的正电荷对核外电子的引力增强使离子半径缩小。

2) 同一族内(周期表的垂直方向上)离子半径随原子序数的增大而增大。其原因为从每一周期向下一周期过渡，原子增加一个电子层。

3) 从周期表的左上方到右下方的对角线方向，离子半径相近或相等，称为对角线法则。

4) 第六周期第三族稀土元素REE的离子半径从La^{3+}的1.03Å逐步缩小到Lu^{3+}的0.86Å，称为“镧系压缩”。因为从La到Lu十五个元素的原子中新增加的电子都充填在从外往里数的第三电子层中，由于内层电子充填，半径缩小的幅度很小，致使十五种元素总共缩小了相当周期表移动一格所应有的幅度，“镧系压缩”的结果导致稀土元素因离子半

表 2.3 元素离子半径表（CN=6，单位：Å）

元素价态	戈尔德施密特 (1934)	鲍基 (1971)	善农 (1976)	元素、价态	戈尔德施密特 (1934)	鲍基 (1971)	善农 (1976)
1 H^{1+}	1.54	—	—	35 Br^{1-}	1.96	1.96	1.96
3 Li^{1+}	0.78	0.68	0.76	37 Rb^{1+}	1.49	1.49	1.52
4 Be^{2+}	0.34	0.34	0.45	38 Sr^{2+}	1.27	1.20	1.18
5 B^{3+}	—	0.20	0.27	39 Y^{3+}	1.06	0.97	0.90
6 C^{4-}	—	0.26	—	40 Zr^{4+}	0.87	0.82	0.72
$4+$	0.20	0.20	0.16	41 Nb^{5+}	0.69	0.66	0.64
7 N^{5+}	—0.15	0.15	0.13	42 Mo^{4+}	0.68	0.68	0.65
8 O^{2-}	1.32	1.36	1.40	$6+$	—	0.65	0.59
9 F^{1-}	1.33	1.33	1.33	43 Tc^{4+}	—	—	0.65
11 Na^{1+}	0.98	0.98	1.16	44 Ru^{4+}	0.65	0.62	0.62
12 Mg^{2+}	0.78	0.74	0.72	45 Rh^{4+}	0.68 ($3+$)	0.65	0.60
13 Al^{3+}	0.57	0.57	0.54	46 Pd^{4+}	—	0.64	0.62
14 Si^{4+}	0.39	0.39	0.40	47 Ag^{1+}	1.13	1.13	1.15
15 P^{5+}	0.35	0.35	0.38	48 Cd^{2+}	1.03	0.99	0.95
16 S^{2-}	1.74	1.82	1.84	49 In^{3+}	0.92	0.92	0.80
$6+$	0.34	0.29	0.29	50 Sn^{2+}	—	1.02	—
17 Cl^{1-}	1.81	1.81	1.81	$4+$	0.74	0.67	0.69
19 K^{1+}	1.33	1.33	1.38	51 Sb^{3+}	0.90	0.90	0.76
20 Ca^{2+}	1.06	1.04	1.00	52 Te^{2-}	2.11	2.11	2.21
21 Sc^{3+}	0.83	0.83	0.75	$4+$	0.89	0.89	0.97
22 Ti^{3+}	0.69	0.67	0.67	$6+$	—	(0.56)	0.56
$4+$	0.64	0.64	0.61	53 I^{1-}	2.20	2.20	2.20
23 V^{3+}	0.65	0.67	0.64	55 Cs^{1+}	1.65	1.65	1.67
$5+$	—0.40	0.40	0.54	56 Ba^{2+}	1.43	1.38	1.35
24 Cr^{3+}	0.64	0.64	0.62	57 La^{3+}	1.22	1.04	1.03
$6+$	—0.35	0.35	0.44	58 Ce^{3+}	1.18	1.02	1.01
25 Mn^{2+}	0.91	0.91	0.67	$4+$	1.02	0.88	0.87
$3+$	0.70	0.70	0.58　0.65①	59 Pr^{3+}	1.16	1.00	0.99
$4+$	0.52	0.52	0.53	$4+$	1.00	—	0.85
26 Fe^{2+}	0.82	0.80	0.61　0.78	60 Nd^{3+}	1.15	0.99	0.98
$3+$	0.67	0.67	0.55　0.65	61 Pm^{3+}	—	0.98	0.97
27 Co^{2+}	0.82	0.78	0.65　0.75	62 Sm^{3+}	1.13	0.97	0.95
$3+$	0.64	0.64	0.55　0.61	63 Eu^{2+}	1.24	—	1.17
28 Ni^{2+}	0.78	0.74	0.69	$3+$	1.13	0.97	0.95
29 Cu^{1+}	—	0.98	0.77	64 Gd^{3+}	1.11	0.94	0.94
$2+$	—	0.80	0.73	65 Tb^{3+}	1.09	0.89	0.92
30 Zn^{2+}	0.83	0.83	0.74	$4+$	0.89	—	0.76
31 Ga^{3+}	0.62	0.62	0.62	66 Dy^{3+}	1.07	0.88	0.91
32 Ge^{4+}	0.44	0.44	0.53	67 Ho^{3+}	1.05	0.86	0.90
33 As^{3-}	—	1.91	—	68 Er^{3+}	1.04	0.85	0.89
$3+$	0.69	0.69	0.58	69 Tm^{3+}	1.04	0.85	0.88
$5+$	—	0.47	0.46	70 Yb^{3+}	1.00	0.81	0.87
34 Se^{2-}	1.91	1.93	1.84	71 Lu^{3+}	0.99	0.80	0.86
$6+$	0.35	0.35	0.56	72 Hf^{4+}	0.84	0.82	0.71

元素价态	戈尔德施密特 (1934)	鲍基 (1971)	善农 (1976)	元素、价态	戈尔德施密特 (1934)	鲍基 (1971)	善农 (1976)
73 Ta^{5+}	0.68	0.66	0.64	82 Pb^{2+}	1.32	1.26	1.19
74 W^{4+}	0.68	0.68	0.66	83 Bi^{3+}	—	1.20	1.03
$^{6+}$	—	0.65	0.60	84 Po^{6+}	—	—	0.67
75 Re^{4+}	—	($^{6+}$)0.52	0.63	85 At^{7+}		—	0.62
76 Os^{4+}	0.67	0.65	0.63	87 Fr^{1+}	—	—	1.80
77 Ir^{4+}	0.66	0.65	0.63	88 Ra^{2+}	1.52	1.44	1.48
78 Pt^{4+}	—	0.64	0.63	89 Ac^{3+}	—	1.11	1.12
79 Au^{1+}	—	1.37	1.37	90 Th^{4+}	1.10	0.95	0.95
$^{3+}$	—	—	0.85	91 Pa^{4+}	—	0.91	1.14
80 Hg^{2+}	1.12	1.12	1.02	92 U^{4+}	1.05	0.89	0.89
81 Tl^{1+}	1.49	1.36	1.50	$^{6+}$	—	—	0.73
$^{3+}$	1.05	1.05	0.89				

① 过渡族元素前一个数为低自旋态，后一数为高自旋态。

径相近而紧密共生。同时还影响到镧系之后的Ⅴ、Ⅵ两周期同族元素的离子半径不因增加新电子层而增大，反而变为稍小或相等。

5）对于同一元素而言，阳离子由于失去电子，而离子半径小于原子半径，反之，阴离子半径因获得电子而大于原子半径。如：$S^{6+}=0.29$Å，$S^{0}=1.04$Å，$S^{2-}=1.84$Å。

6）同理，对同一元素离子半径随负电荷的增加而增大；随着正电荷的增加而减小。换句话说，同种元素的高价阳离子的半径小于其低价离子；而高价阴离子的半径大于低价的离子。例如$Fe^{2+}=0.78$Å，$Fe^{3+}=0.61$Å；$Mn^{2+}=0.83$Å，$Mn^{4+}=0.53$Å等。

7）一般说来，阴离子的半径比阳离子的半径大得多。阴离子半径大多数在1.30—2.0Å之间，而阳离子的半径则在0.1—1.65Å之间。

3．自洽场理论中原子（离子）半径的物理意义　自洽场理论认为，“晶体结构可以看成为构成化合物原子在性质上互相匹配（自洽）的直接结果”，“原子的特性在每一种化合物中都是有所变化的”。自洽原子理论关于原子大小的概念可归结为以下要点（马尔福宁Marfunin, A. S., 1979）：

1）基态原子的大小取决于电子密度的径向分布，可根据电子轨道的径向波函数计算。电子沿径向方向密度最高的距离称为轨道半径r_{orb}，在量子力学计算中更常用原子的平均半径r_{av}，$r_{av}=r_{orb}+(0.1—0.2$Å$)$。

2）处于化合物中的原子，其电子规道相互重合形成新的分子轨道。离子的半径可根据重迭极小或电子云密度极小来确定（指总的电子密度）。化合物中阳离子的价电子并不直接决定其离子的大小，因为这些电子进入了分子轨道，而这些分子轨道具有配位体的特征，图2.6。

3）离子的半径可根据分子轨道的波函数计算。

图 2.6　为NaCl晶体中Na^{+}和Cl^{-}离子的原子轨道的迭加和总电子密度曲线。图中Na^{+}、Cl^{-}离子的核心（内层）电子的每一个亚电子层都有自己的轨道半径r_{orb}。Na^{+}的价电子3s有很大的轨道半径，但由于3s电子参加组成分子轨道，Na^{+}的半径主要由核心电子的波函数决定，而Cl^{-}的价电子基本是它的核心电子，因此影响总电子密度，决定原子轨道的边界，由图可见原子间距为2.82Å，$2.82=r_{Na}(1.17)+r_{Cl^{-}}(1.65)$Å。根据自洽原子理论，离子的大小象化合物中原子的其它性质一样是个可变的量。没有到处通用的半径，离子大小的数值，只有对于一对离子和确定的结构而言来加以确定但从应用角度也认为离子半径提供了对原子间距的一种近似的估计，在比较原子大小的相对变化时是一种可用的参数。

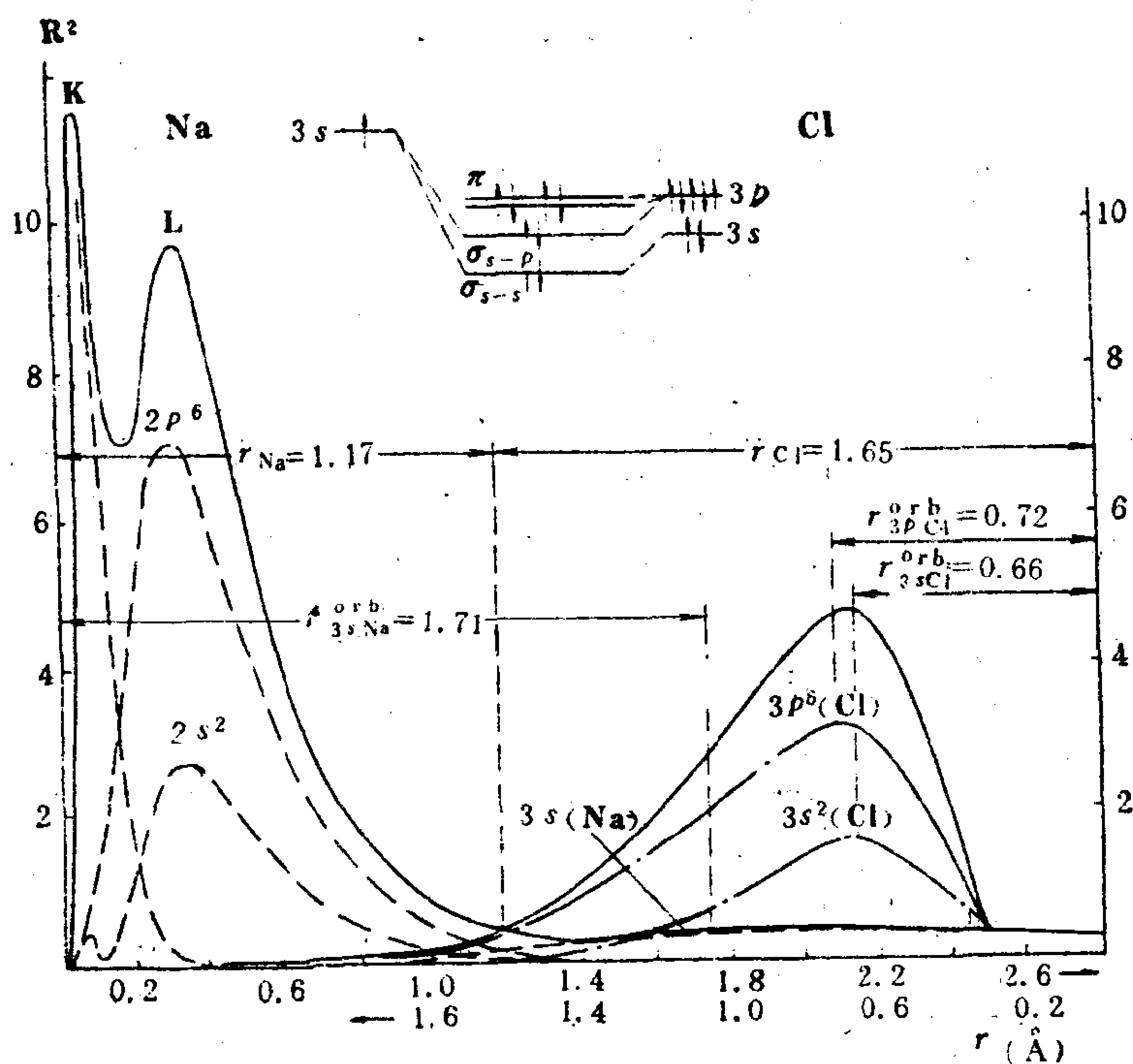


图 2.6 NaCl中Na^+和Cl^-离子的原子轨道的迭加和总电子密度，r_{Na^+}，r_{Cl^-}——离子半径；r_{orb}——轨道半径

（据马尔福宁，1979）

2.2.3 离子的性质和行为

离子是元素在自然界一种存在状态，离子不但存在于晶体结构中，同时还存在于溶液和熔融体中。因此离子是可以独立活动的质点，其行为规律受离子的性质和环境条件的控制。离子可分为简单的阴、阳离子和络合阴、阳离子，其最基本的性质是带有电荷。简单的阴、阳离子可以看成是荷正、负电的原子，络合阴、阳离子可以看成是带有电荷的分子。

离子的一切行为都可以从离子的大小和电荷这些基本性质得到解释。从离子本身作为一种微观体系来讲，其原子或分子质点的内部电子运动状态通过得失电子（简单离子）和形成分子轨道（络离子）已经达到了能量上的平衡——稳定态。但由于发生电子的得失，使质点的电性失去平衡——电不中和，正是这一对矛盾使离子间互相化合。

1．离子体系的电中性原理　荷电离子组成晶体或溶液时，其正、负总电荷数相等，并保持体系的电中性。对于$M_m^aX_x^b$型离子化合物其阴、阳离子总电荷相等（式中a、b为价数），服从简单公式：

$$Ma=Xb \tag{2.2}$$

称为价键规则。价键规则应用在含有类质同像混入物的晶体结构中，表现为置换反应中的电价补偿法则：即类质同像混入物进入晶格必须遵守正、负电荷保持平衡、结构总体为电中性，如：


斜长石中：$Ca^{2+}+Al^{3+} \longleftrightarrow Na^{+}+Si^{4+}$

磷灰石中：$Ca^{2+}+OH^{-}\longleftrightarrow TR^{3+}+O^{2-}$

黑云母中：$3(Mg+Fe)^{2+}\longleftrightarrow 2(Al+Fe)^{3+}$

电中性原理在水溶液（及熔体）体系中表现为体系的正、负离子的总摩尔数相等：

$$\sum n^{+}-\sum n^{-}=0 \qquad (2.3)$$

这一法则制约着水溶液体系化合物的电离、络合、溶解、沉淀等反应的进行和制动。

2．配位法则　在有序结构中相互化合的离子、原子以致原子团严格按一定规则排列，构成晶体结构上为数不多的——14种空间格子，适用于所有矿物和化合物的几何模型。考查组成各种晶体的结构单位配位多面体，可以有助于认识晶体排列中离子的行为。

晶体结构中某一质点为一定数量的原子或异号离子所围绕，紧邻的原子或异号离子数称为“配位数”。离子的配位数决定于阳离子与阴离子半径的比率。在离子型晶体中只有当阴阳离子完全紧密接触时，晶体才是稳定的。在不同构型离子晶体中，要使阴阳离子完全接触，其半径比值必须满足表2.5中所列的条件。常见阳离子在氧离子的最紧密堆积晶格中的配位数见表2.6。

表 2.5　配位数和离子半径比值的关系

R^{+}/R^{-}	配位数	配位多面体	实　例
0—0.155	2	亚铃形	$H_2O, OH^{-}, F^{-}, O^{2-}$
0.155—0.22	3	等边三角形	$[CO_3]^{2-}, [BO^{3}]^{3-}, [NO_3]^{1-}$
0.22—0.414	4	四面体	$[SO_4]^{2-}, [PO_4]^{3-}, [SiO_4]^{4-}$
0.414—0.732	6	八面体	AlO_6, MgO_6, TiO_6
0.732—1	8	立方体	NaO_8, CaO_8, PbO_8
>1	12	立方或六方最紧密堆积	KO_{12}, CsO_{12}

表 2.6　常见阳离子与氧的配位数

配位数	阳　离　子
3	B^{3+}, C^{4+}, N^{5+}
4	$Be^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+}, P^{5+}, S^{6+}, Cl^{7+}, V^{5+}, Cr^{6+}, Mn^{7+}, Zn^{2+}Ga^{3+}, Ge^{4+}, As^{5+}, Se^{6+}$
6	$Li^{+}, Ng^{2+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+},, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}Sn^{4+}$
6—8	$Na^{+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Y^{3+}, Zr^{4+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, Ce^{4+}, Lu^{3+}, Hf^{4+}, Th^{4+}, V^{4+}$
8—12	$Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Rb^{+}, Sr^{2+}, Cs^{+}, Ba^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pb^{2+}$

只有符合表2.5所列的阴阳离子比例范围的多面体结构才是最稳定的结构；如$[CO_4]^{4-}$，$[SiO_3]^{2-}$，$[PO_3]^{-}$等结构是不稳定的。因此，氧盐类络阴离子的配位数和电荷数通式为：

$$Z_{com}=2CN-Z_{cen} \qquad (2.4)$$

式中Z_{com}、Z_{cen}分别为络离子和中心阳离子的电荷数。综上所述，离子化合物的配位形式体现了离子间结合的几何稳定性。

善农还提出阴离子配位数的计算方法，设化合物类型为：${}^{P}A_{p}{}^{Q}B_{q}{}^{Y}X_{y}$

式中P、Q、Y为各离子的配位数，p、q、y为系数。如镁橄榄石分子式可写成：${}^{\mathrm{VI}}Mg_{2}{}^{\mathrm{IV}}Si^{Y}O_{4}$

则根据电中性原理，O^{2-}的配位数为：

$$yY = pP + qQ \tag{2.5}$$

代入已知值得：$Y = \frac{1}{4}(12+4) = 4$。

3．离子电位　离子的电荷和大小综合作用效果决定离子在化学反应中吸引价电子的能力。在水溶液中阳离子与O^{2-}之间争夺电子的能力与O-H之间争夺价电子的能力的高低决定离子的酸碱性。阳离子吸引价电子的能力低于H^+者的显碱性，在水溶液中以简单阳离子形式存在；大于H^+的显酸性，在水溶液中以酸根络离子形式存在；阳离子吸引价电子能力与H^+相近的离子显两性，在正常天然水溶液中易以氢氧化物形式沉淀而难于迁移。元素的酸碱性可以用离子电位近似衡量，其定义公式：

$$\pi = Z/r \tag{2.6}$$

式中离子电位π等于离子的电荷与半径之比值。常见离子的离子电位绘于图2.7中。

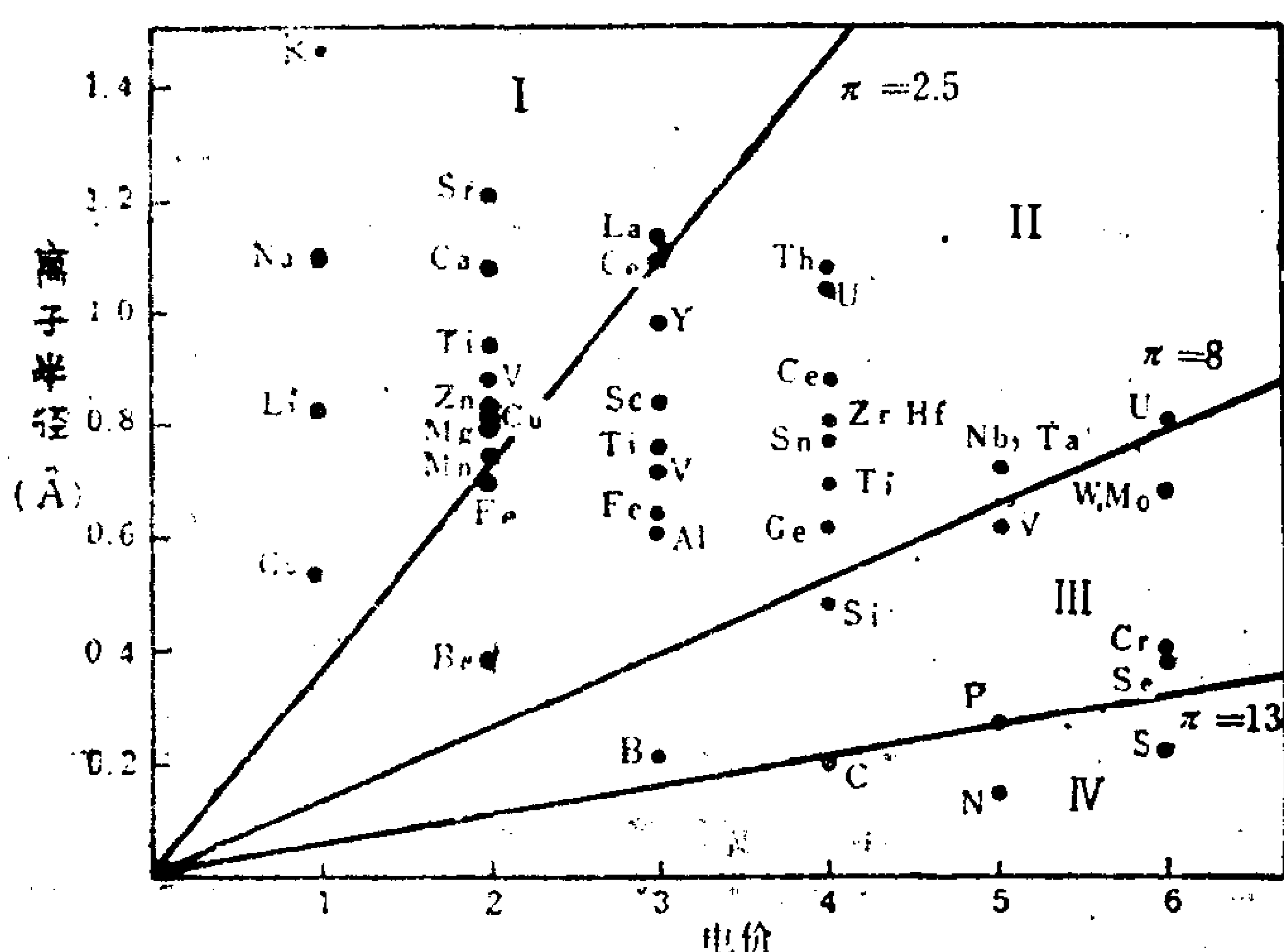
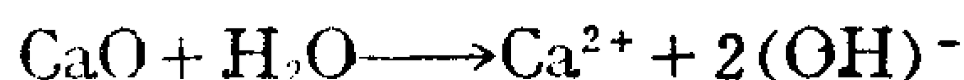


图 2.7　元素的离子电位

I—形成自由离子；II—形成复杂络离子；III—形成多元酸阴每子；IV—形成CO_3^{2-}，SO_4^{2-}型阴离子

由图，离子的性质和行为可按π进行分类：

1）$\pi<2.5$：为电价低半径大的碱性阳离子，在水溶液中同H^+争夺O^{2-}的能力弱，其氧化物溶于水中给出O^{2-}，形成简单阳离子和OH^-如下：



$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca^{2+} + 2(OH)^-$$

2）$\pi=2.5—8.0$：为两性离子，多为偏高价具中等半径，在水溶液中与H^+争夺O^{2-}的能力相近，其氧化物易与H_2O化合形成氢氧化物沉淀，如反应：



$$Fe_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$$

这类元素在强酸性条件下可以呈简单的离子形式活动，在正常（pH＝9—4）天然水溶液中则生成氢氧化物沉淀。但是，如果体系中出现高浓度的具高电负性的（$X \geqslant X_{O^{2-}}$）络合剂如F^-、Cl^-等，则络合剂可以从氢氧化物中夺取阳离子，形成复杂的络离子使之溶解、迁移。

3）$\pi>8$：为具有小的离子半径的高价阳离子，在水溶液中比H^+争夺O^{2-}的能力强，

夺取H_2O中的O^{2-}与之结合成络阴离子，同时使H^+游离，溶液显酸性，称为酸性离子，反应为：



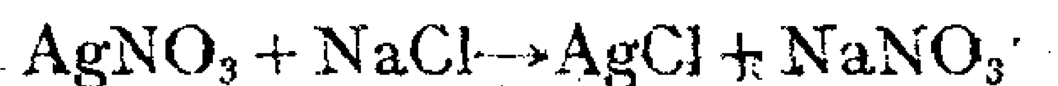
$$SO_3+H_2O\rightarrow 2H^++SO_4^{2-}$$

这组离子在正常天然水溶液中可以呈易溶的酸根离子形式迁移。其中$\pi=8-13$的一组离子易形成多元酸复杂络离子。

总之，离子的基本性质决定其化学反应行为及其在自然环境中的迁移习性。

4．络离子及其地球化学意义　络离子是由成分相对稳定的元素组成的原子团，称为基团，具独立的化学和晶体化学性质，可以在一定物理化学条件下在固相、溶液相或熔融相中稳定存在。

1）络离子的形成与性质　络离子由一个中心阳离子同一个或数个阴离子或中性分子以配位键方式结合形成，与中心阳离子结合的阴离子或分子也叫配位体。络离子的形成机制可由一简单实验加以说明：在$AgNO_3$溶液中加入少量NaCl则立即形成白色AgCl沉淀：



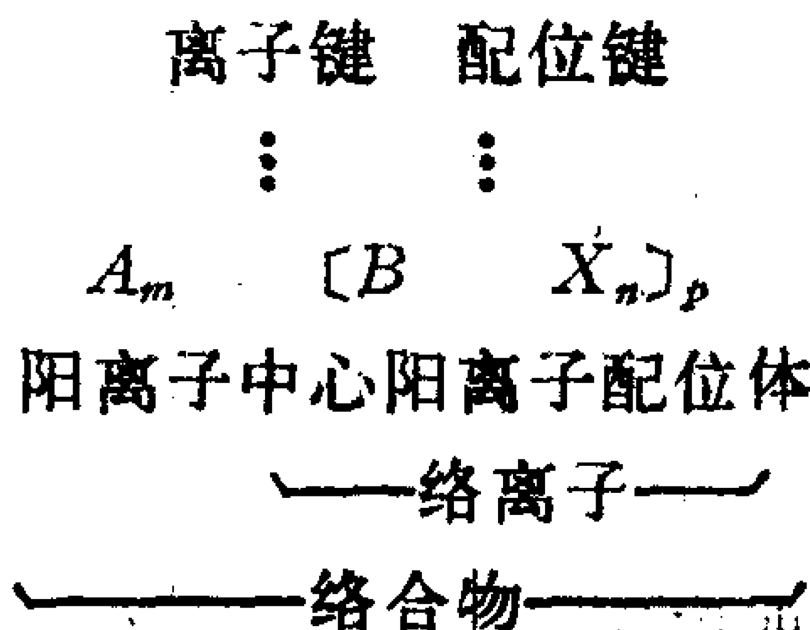
$$AgNO_3+NaCl\rightarrow AgCl+NaNO_3$$

然而当再加入过量的NaCl，则可出现AgCl沉淀被溶解的现象，体系中形成了可溶的$AgCl_2^-$络离子，其反应如下：



$$AgCl+Cl^-\rightarrow[AgCl_2]^-$$

$[AgCl_2]^-$称为络离子，Ag^+为中心阳离子，Cl^-为配位体。$[AgCl_2]^-$也可以看成一个电荷未达平衡的分子，其内部Ag-Cl为共价键结合，基团整体带有一个负电荷。络离子$AgCl_2^-$有与AgCl和Cl^-都不相同的化学性质，其主要特征是形成内部整个原子基团范围内闭合的分子轨道，外部以质点电荷的静电力与反号离子呈离子键结合。因此络离子盐和络合物是一种复杂的多键型化合物，其化学通式为：



A——$\pi<2.5$，B——$\pi>2.5$，X——强电负性元素。

络离子是一种弱电解质，其电离常数的大小标明络离子的稳定性，称为络离子的不稳定常数：

设反应：



$$(MeX_n)^{(m-pn)-}\rightleftharpoons Me^{m+}+nX^{p-}$$

则
$$K_{\text{不}}=\frac{[Me^{m+}]\cdot[X^{p-}]^n}{[(MeX_n)^{(m-pn)-}]} \qquad (2.7)$$

因此，电离度愈高的络离子在水溶液中稳定性愈差，搬运成矿元素的能力也差。

2）强电解质络合剂　天然水溶液中可能存在的络合物配位体可以分为无机和有机两大类：

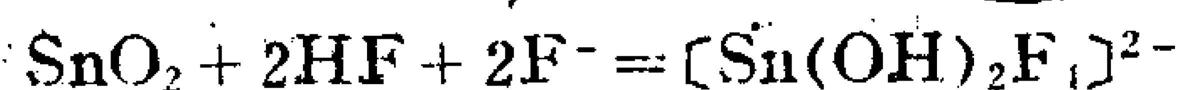
（1）　无机配位体如：Cl^-、F^-、O^{2-}、S^{2-}、OH^-、HS^-、HCO_3^-、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、H_2O、NH_3、Br^-、I^-、CN^-等。

（2）　有机配位体如亲水性基团：$-COO^-$、$-NH_2$、RS^-、ROH、RO^-，胶状高分

子有机酸、腐殖酸等。

实验证明，络合作用必须在高浓度配位体环境中才是有利的。因此，可以推断地壳中最发育的络合反应发生在富集配位体——络合剂的条件，如岩浆期后富挥发分溶液，浓卤水溶液等。这里应强调强电解质络合剂的地球化学意义。强电解质如NaCl等，在水溶液中有较高的溶解度，使络合反应正向进行。

其次，具高电负性的配位体如F^-、Cl^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}等化学性质活泼，可以取代化合物中的弱电负性的阴离子或弱配位体，形成较稳定的络离子，代表性反应如下：



$$SnO_2+2HF+2F^-=[Sn(OH)_2F_4]^{2-}$$



$$PbS+4Cl^-=[PbCl_4]^{2-}+S^{2-}$$

高浓度碱性阳离子的存在有利于络离子的形成，根据化学反应酸碱性平衡原则，在富含碱性离子的体系中，具有两性性质的大多数成矿元素表现出偏酸性的化学作用，有利于这些元素与配位体结合成络离子。因此碱性阳离子如Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等也是一种络合剂，与配位体一起与成矿元素（$\pi=2.5—8.0$）结合形成具有迁移能力的$A_m[BX_n]$型结合物。

2.3 类质同象和固溶作用

上节中讨论了元素能够形成独立化合物（矿物）情况下的相互结合规律，岩石圈中呈微量（<0.1%）状态的元素不形成自己的独立矿物，而是分散在其它元素矿物晶格中，其分配和相互结合规律，基本上是受元素类质同象或形成固溶体规律的控制。

2.3.1 类质同象置换的条件

某种物质在一定的外界条件下结晶时，晶体中的部分构造位置被介质中的其它质点（原子、离子、络离子、分子）所占据只引起晶格常数的微小改变，晶体构造类型、化学键类型、保持不变的现象称为“类质同像”。混入晶体中的物质称为“类质同像混入物”，含有类质同像混入物的混合晶体称为固溶体。混入物呈分散状态按概率分布在构造位置中。

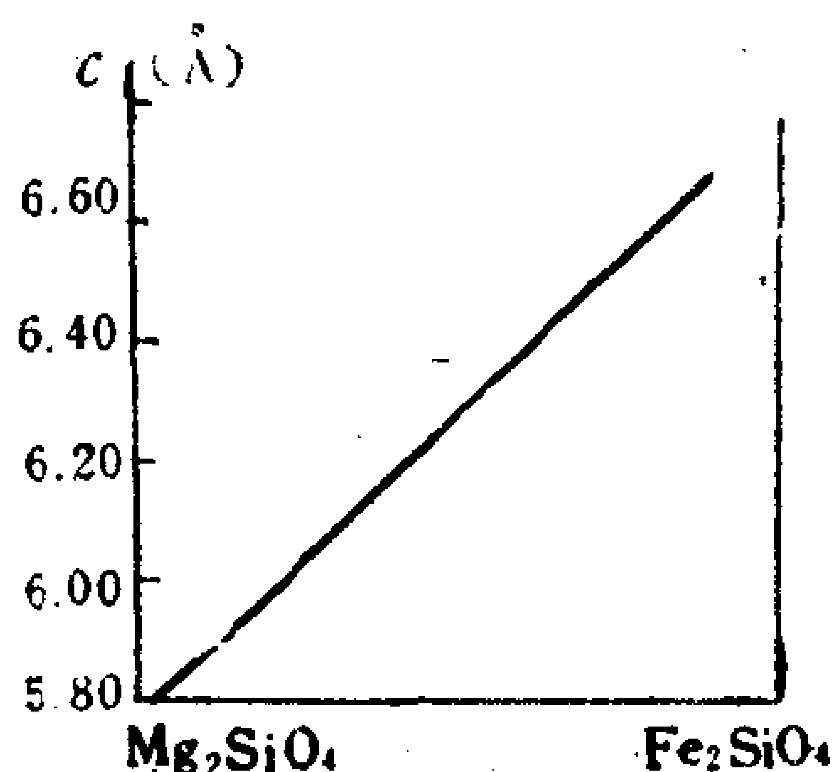


图 2.8 镁铁橄榄石固溶体与晶格常数

固溶体的晶格常数随其化学成分和离子半径的改变而发生线性变化（图2.8）。例如，橄榄石：



$$(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$$

$$c=5.972+0.1x$$

式中：x=Fe%，c——晶胞c轴长度。

在晶格中质点（原子、离子、络离子）之间类质同象置换不是任意的，晶体化学性质相近的元素互相之间可以充分置换，形成任意比例的固溶体，称为完全类质同象；相差较大的离子间的置换受到很大限制，形成有限类质同象。本节主要讨论支配类质同象置换的内部和外部因素。

1．晶体化学条件

（1）原子或离子半径相同或相近 戈尔德施密特和林格姆指出，当两种质点的半径

不超过较小质点的半径的15%时，就可以在晶体结构中互相置换。索波列夫指出，若以r_1和r_2分别代表较大离子和较小离子半径，则：（1）当$\frac{r_1-r_2}{r_2}<10-15\%$时，形成完全类质同像；端元组分间无限混溶；（2）当$\frac{r_1-r_2}{r_2}=10\%$到20—40%时，高温下形成完全类质同像，温度下降时固溶体发生分解，为有限混溶现象；（3）当$\frac{r_1-r_2}{r_2}>25—40\%$时，即使在高温下也只能形成不完全类质同像，而低温下则不能形成类质同像。

在异价类质同像的情况下，置换能力主要决定于正负电荷之平衡，而离子半径大小退居次要地位，因此，对于异价类质同像，离子半径的限制较宽，例如，黑云母中Mg^{2+}和Al^{3+}的$\frac{r_1-r_2}{r_2}=37\%$。

2）原子和离子的配位数配位多面体的对称性　例如，Si←Al；Fe^{2+}←Zn^{2+}发生于晶体结构中的四次配位结构位置，而不发生在六次配位结构位置。磷灰石中Ca^{2+}被Sr^{2+}、Mn^{2+}、TR等置换发生于晶体结构中的九次配位结构位置。角闪石中Fe^{2+}←Mg^{2+}，发生在晶体结构中畸变的八面体（四方双锥）空隙。石榴石中Ca^{2+}←Mg^{2+}发生在晶体结构中的畸变六面体之中心。

3）化学键类型相同或相似　键性相同或相似的元素易于互相置换。例如，Na^{+}(0.98Å)和Cu^{+}(0.96Å)；Hg^{2+}(1.12Å)和Ca^{2+}(1.06Å)的电价相同、半径相近，但是由于键性不同，彼此并不置换。因此在硅酸盐造岩矿物中不易发现Cu和Hg等元素，反之Cu和Hg等元素的硫化物中也不易发现Na、Ca等元素。

例如Si被Al的置换：二者半径之差等于Si^{4+}半径的47%，但二者的类质同像置换十分广泛。在硅酸盐矿物的晶体结构中，铝呈Al^{n+}共价电子数与架状构造硅酸盐中的Si^{n+}相同，与链状构造硅酸盐中的Si^{n+}也很接近，结果原子间距Al-O与Si-O接近（Al-O平均为1.7Å，Si-O平均为1.61Å，二者相差仅6%），使二者容易发生置换。由于共价键大多是杂化了的，因此凡是形成相似杂化共价键（被杂化的电子亚层和轨道相似，价数相同）的元素就容易置换。

4）离子正负电荷的平衡保持不变　对于离子化合物而言，类质同像置换应遵循体系的电中性原理。离子电价的补偿对于异价类质同像具有特别重要的意义。矿物中电价补偿通过四种可能的途径实现，以满足（2.4）公式：

（1）一个较高价正离子被几个较低价正离子置换，或反之。例如云母中$2Al^{3+}$被$3Mg^{2+}$置换，霞石中$2Na^{+}$被一个Ca^{2+}置换。

（2）一个较高价正离子和一个较低价正离子同时置换两个中间电价的正离子。例如磷灰石中：$\Sigma Ce^{3+}+Na^{+}\rightarrow 2Ca^{2+}$；或两俩成对补偿，例如斜长石$NaAlSi_3O_8$—$CaAl_2Si_2O_8$中$Na^{+}+Si^{4+}\rightleftharpoons Ca^{2+}+Al^{3+}$，或钾长石$Ba^{2+}+Al^{3+}(Pb^{2+}+Al^{3+})\rightarrow K^{+}+Si^{4+}$。

（3）较高价正离子置换较低价正离子时过剩的正电荷被较高价负离子置换较低价负离子时多余的负电荷所补偿。例如磷灰石中$\Sigma Ce^{3+}+O^{2-}\rightarrow Ca^{2+}+F^{-}$。

（4）较低价阳离子置换较高价阳离子所亏损的正电荷为附加阳离子的正电荷所补

偿。例如角闪石中$Al^{3+}+Na^{+}\rightarrow Si^{4+}$，又如绿柱石中$Li^{+}+Cs^{+}\rightarrow Be^{2+}$，其中$Na^{+}$和$Cs^{+}$均为附加阳离子。

（5） 结构单位的紧密堆积程度 晶体结构偏离其组成离子的最紧密堆积愈远，则此结构之类质同象容量愈大，可能发生置换的离子种类愈多。

2．物理化学条件 主要有如下几种：

1）温度和压力 增温促进类质同像置换，降温导致固溶体分解。如$(Fe, Ti)_2O_3$晶格中Fe、Ti均位于氧的八面体空隙中；增温使离子的活动性增强，Fe、Ti可以占据任意的氧离子八面体空隙，即呈无序状态，形成混晶。降温使离子活动性减弱，Fe、Ti只能占据严格一定的空隙位置，即由无序状态转变为有序状态，结果一个无序构造（混晶）就分解为两个有序构造（单晶）。$(Fe, Ti)_2O_3\rightarrow Fe_2O_3+TiO_2$。压力对于类质同像的影响和温度相反，但研究较少。

2）组分的浓度 一种熔体或溶液中如果缺乏某种成分，则从中晶出包含此种组分的矿物时，熔体或溶液中性质与之相似的其它元素就可以类质同像混入物的方式加以补充。这种现象可称"补偿类质同像"。例如，磷灰石的化学式是$Ca_5[PO_4]_3F$，从岩浆熔体中形成磷灰石要求熔体中CaO和P_2O_5的浓度符合一定的比例。如果熔体中P_2O_5的浓度较大，而CaO的含量不足，则Sr、ΣCe等元素就可以类质同像形式进入磷灰石的晶格。钒钛磁铁矿的化学式是$Fe^{2+}(Fe, V, Ti)_2^{3+}O_4$，当岩浆中$FeO:Fe_2O_3>1:2$，即$Fe_2O_3$的浓度过小，不足以形成磁铁矿，$V_2O_3$，$Ti_2O_3$能以补偿$Fe_2O_3$的地位进入磁铁矿晶格。

3）氧化电位 若固溶体中类质同像混入物是变价元素，当环境的氧化电位增高时，则该元素将从低价态转变为高价状态；同时阳离子半径缩小，原矿物的晶格破坏，混入物就从寄主矿物中析出。例如，Fe、Mn在内生成矿作用中主要呈二价离子彼此类质同像置换。但在外生条件下，则被氧化为高价（Fe^{3+}、Mn^{4+}），因而Mn从晶格中析离。

3．类质同象的规律 V. M. 戈尔德施密特（1937）在研究岩浆岩和岩浆结晶过程中元素在各种矿物间分配的基础上，总结出元素发生类质同象置换的规律如下：

1）若两种离子电价相同，半径相似，则半径较小的离子优先进入矿物晶格，即较小离子集中于较早期的矿物中，而较大离子集中于较晚期矿物中。

2）若两种离子半径相似而电价不同，则较高价离子优先进入矿物晶格，集中于较早期的矿物中，称为"捕获"，而较低价离子集中于较晚期的矿物中，称为"容许"。例如，Sc^{3+}(0.83Å)和Li^{+}(0.78Å）离子半径同Mg^{2+}(0.78Å)和Fe^{2+}(0.83Å)相近而电价不同，因而Sc^{3+}被镁铁矿物（辉石、角闪石）所捕获，并集中于基性岩中，而Li^{+}因低价则被"容许"进入较晚形成的镁铁矿物（黑云母、电气石），结果比较富集于酸性岩或伟晶岩中。又如Y^{3+}(1.06Å)、Na^{+}(0.98Å）离子半径同Ca^{2+}(1.06Å)相似而电价不同，因而Y^{3+}被磷灰石、榍石和萤石等含钙矿物所捕获，而Na^{+}则被斜长石所容许。林伍德（1955）注意到主族元素化合物的熔点普遍高于晶体结构相同的相应副族元素化合物的熔点。据此他推论，熔点反映晶格中离子间的相对键强，而后者可从离子电负性这一性质上得到说明。因此，他提出对于两个电价和离子半径相似的离子说来，具较低电负性的离子将优先被结合，因为它形成一种较强的、离子键成分较多的键。根据波瓦连内赫（A. C. Поваренных, 1963）资料，Zn^{2+}的电负性为857.7kJ/mol，Fe^{2+}的电负性为774kJ/mol，而Mg^{2+}的电负性为732kJ/mol，按照林伍德补充法则，Mg^{2+}和Fe^{2+}则应优先进入晶格，组成镁铁硅酸

盐，而Zn^{2+}则不利于进入这些晶格。

2.3.2 固溶体的热力学性质

类质同象现象可以看成是具有相同阴离子格架而含有不同阳离子的两种矿物的互溶物。如铁橄榄石和镁橄榄石具有完全的互溶性，并形成一个均匀的相。在另一些情况下，溶解是有限的，如在共生的菱铁矿（$FeCO_3$）和方解石（$CaCO_3$）中，仅有百分之几的Fe或Ca可以互相被替代。固体溶解的程度取决于组分的性质，形成溶液的温度，以及固体的冷却过程。固溶作用是一种物理化学过程，元素在固溶体系中的性质和结合行为可以应用热力学理论进行定量的计算。已有的资料证明，固溶体相的许多热力学性质与纯相和机械混入物都不相同。本节只涉及固溶作用作为整体相的热力学特征和基本计算。固溶体中单组分微迹元素的行为见第四章。

1. 混合物和固体溶液的自由能　设A、B为两个纯相，当该两相形成机械混合物时，相与相之间不发生化学反应。A＋B的机械混合物总自由能简单地表示为：

$$G_{mix}=X_AG_A+X_BG_B \tag{2.8}$$

G_A、G_B为在所研究的温度和压力下纯A、B相的自由能。对于一个摩尔的全部分子，可用纯相的化学位来表示：

$$G_{mix}=X_A\mu_A^{\circ}+X_B\mu_B^{\circ} \tag{2.9}$$

如果把自由能作为组成的函数作图，对机械混合物讲可得连结G_A和G_B的一条直线，如图2.9(a)。

图2.9(b)示，在某一温度下A、B形成均匀理想溶液中，每个组分的化学位为：

$$\mu_i=\mu_i+RT\ln x_i$$

式中μ_i为所研究的温度和压力下纯i的化学位。设A、B属于有共同的阴离子格架，且阳离子有相同的电荷的相，A、B形成二元理想固溶液。1摩尔溶液与1摩尔A、B任一组分的阴离子数相同，则该溶液的摩尔自由能为：

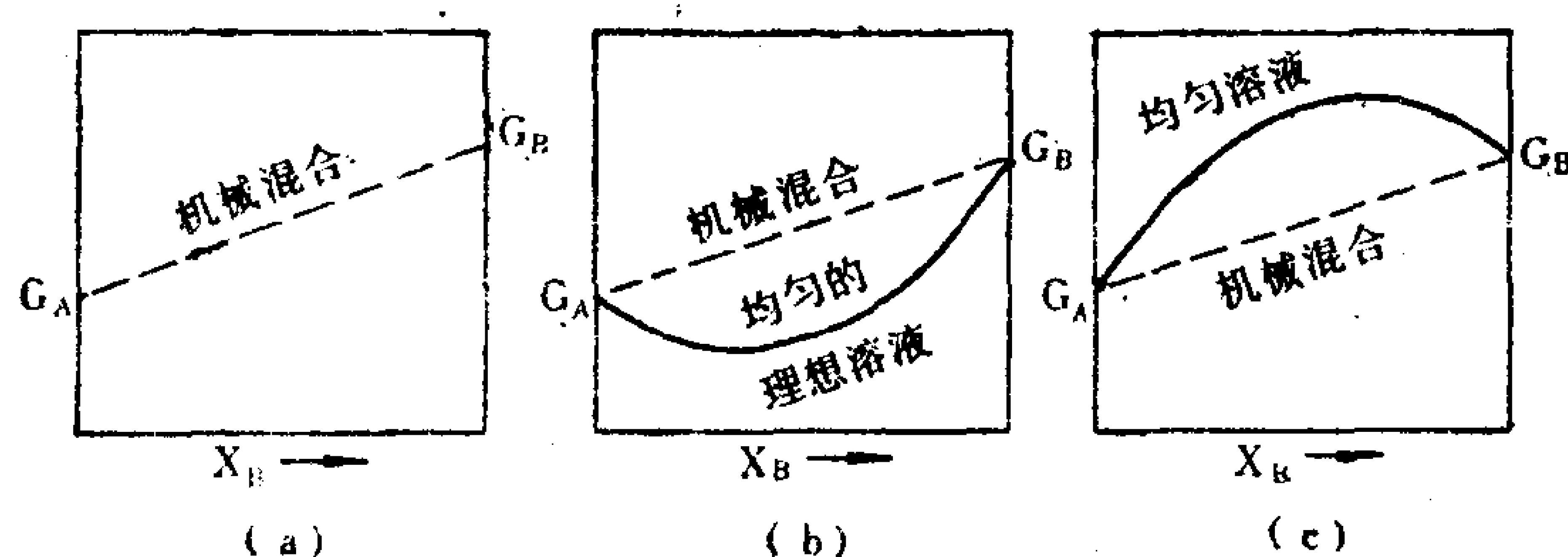


图 2.9　自由能与成分图解

(a)A＋B机械混合物；(b)300K时A、B形成均匀理想溶液；(c)恒温下完全不溶

$$\bar{G}_{sol}=\sum_i x_i\mu_i \tag{2.10}$$

或：$\bar{G}_{sol}=X_A\mu_A+X_ART\ln X_A+X_B\mu_B+X_BRT\ln X_B$

显然理想溶液与机械混合物有如下关系：

$$\bar{G}_{sol}=\bar{G}_{mix}+X_ART\ln X_A+X_BRT\ln X_B \tag{2.11}$$

式中X_A、X_B都小于1，所以对数项都将是负值。因此，A和B的理想溶液总比A和B的

机械混合物具有较低的自由能。这是由于被混合的粒子大，而机械混合物并不有效地改变体系的熵的缘故。1摩尔由10μm大小的粒子组成的NaCl仅含有10^{10}个粒子，却有10^{23}个分子。形成理想溶液为分子级的混合，使体系的熵增加为：

$$\Delta\bar{S}_{sol}=-R(X_A\ln X_A+X_B\ln X_B) \tag{2.12}$$

因此，溶液的自由能降低了，如图2.9（b）。

2．混合熵　固溶作用的熵变可以由在等压和恒组成下自由能对温度的微分求得：

$$\bar{S}_{sol}=-\left(\frac{\partial\bar{G}_{sol}}{\partial T}\right)_{p,X_i}$$

$$=-X_A\left(\frac{\partial\mu_A^{\ominus}}{\partial T}\right)_{p,X_i}-X_AR\ln X_A-X_B\left(\frac{\partial\mu_B^{\ominus}}{\partial T}\right)_{p,X_i}$$

$$-X_BR\ln X_B$$

$$=X_AS_A^{\ominus}+X_BS_B^{\ominus}-R(X_A\ln X_A-X_B\ln X_B) \tag{2.13}$$

式中$-R(X_A\ln X_A+X_B\ln X_B)$一项称为混合熵，因为它是溶液的熵超过纯组分的熵的量。如果在固溶体相中发生置换（混合）的晶格位置不只一个，而且在该位置中可能有两种以上的原子占据，则混合熵方程式为：

$$\bar{S}_{sol}=-nR\left(\sum_i X_i\ln X_i\right) \tag{2.14}$$

式中n为位置数，i代表各种组分，例如在$(Ca、Mg、Fe、Mn)_3Al_2Si_3O_{12}$石榴石中，$n=3$，混合熵计算式为：

$$\bar{S}_{sol}=-3R(X_{Ca}\ln X_{Ca}+X_{Mg}\ln X_{Mg}+X_{Fe}\ln X_{Fe}+X_{Mn}\ln X_{Mn})$$

式中：

$$X_{Ca}=\frac{Ca}{(Ca+Mg+Fe+Mn)}$$

$$X_{Mg}=\frac{Mg}{(Ca+Mg+Fe+Mn)}\text{等等。}$$

理想溶液的摩尔焓可以用下列方程式求得：

$$H=G+TS$$

将$\bar{G}_{sol}$及$\bar{S}_{sol}$计算结果代入并整理后得：

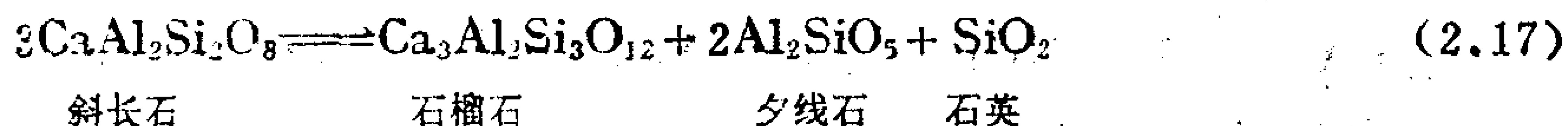
$$\bar{H}_{sol}=X_AH_A^{\ominus}+X_BH_B^{\ominus} \tag{2.15}$$

同理可以求得理想溶液的摩尔体积为：

$$\bar{V}_{sol}=X_AV_A^{\ominus}+X_BV_B^{\ominus} \tag{2.16}$$

总之，理想溶液的自由能和熵都因物质化学反应而发生变化，在方程式中有别于机械混合物的项。但理想溶液的焓和体积则简单地等于纯组分相应焓和体积的总和。另一方面，当两种组分形成具有体积变化的和焓变的溶液时，则该溶液就不是理想溶液。

3．含有理想固溶体的平衡的计算　设下列平衡：



$$\underset{\text{斜长石}}{3CaAl_2Si_2O_8}\rightleftharpoons\underset{\text{石榴石}}{Ca_3Al_2Si_3O_{12}}+\underset{\text{夕线石}}{2Al_2SiO_5}+\underset{\text{石英}}{SiO_2} \tag{2.17}$$

把各组分的标准态定为是在所研究的温度压力时的纯相。此反应的标准自由能改变值为：

$$(\Delta G^{\ominus})_{p,T}=\Delta H_{1,T}^{\ominus}-T\Delta S_P^{\ominus}+(p-1)\Delta V_{\text{固}}^{\ominus}$$

$$= -43095 + 133.18T - 5.458(p-1)\text{J} \qquad (2.18)$$

这四相的任何组合中的平衡，都需满足下列条件：

$$(\Delta G^{\ominus})_{T,p} = -RT\ln\left(\frac{a^{\text{石榴石}}_{Ca_3Al_2Si_3O_{12}} \cdot a^{\text{矽线石}}_{Al_2SiO_5} \cdot a^{\text{石英}}_{SiO_2}}{a^{\text{斜长石}\,3}_{CaAl_2Si_2O_8}}\right) \qquad (2.19)$$

如果在这类组合中各个相都是纯的，而且均由反应（2.18）中的各组分构成。采用 p、T 标准状态各组分的活度等于1，上式变成：

$$(\Delta G^{\ominus})_{T,p} = -RT\ln 1 = 0$$
$$= -43095 + 133.18T - 5.458(p-1)\text{J} \qquad (2.20)$$

解此方程可以计算出四个纯相平衡的p-T曲线：

如：$T = 900\text{K}$时： $p = \dfrac{-43095 + 900 \times 133.18}{5.458} + 1 = 14.066 \times 10^8\text{Pa}$

$T = 1200\text{K}$时： $p = \dfrac{-43095 + 1200 \times 133.18}{5.458} + 1 = 21.386 \times 10^8\text{Pa}$

见图2.10中$K = 1$曲线。

在天然存在的这类矿物组合中，并不是各相都是纯的，以上结果未必适用。通常石英和矽线石是接近于纯的，但斜长石是$CaAl_2Si_2O_8$—$NaAlSi_3O_8$的固溶体，而石榴石成分为多组分的固溶体：$(Ca、Fe^{2+}、Mg、Mn)_3Al_2Si_3O_{12}$。

设石英和矽线石为纯相，$X^{\text{斜长石}}_{CaAl_2Si_2O_8} = 0.2$，虽然在Na、Ca斜长石中混合作用发生在每个式单位中一个位置以上，但在实验结果表明，由于受电荷平衡的约束，活度近似地等于摩尔数，即：

$$a^{\text{斜长石}}_{CaAl_2Si_2O_8} = X^{\text{斜长石}}_{CaAl_2Si_2O_8} = 0.2$$

并设石榴石成分：$X_{Ca} = [Ca/(Ca + Fe^{2+} + Mg + Mn)] = 0.05$

即：

$$a^{\text{石榴石}}_{Ca_3Al_2Si_3O_{12}} = [Ca/(Ca + Fe^{2+} + Mg + Mn)]^3 = 0.05^3$$

把这两个活度代入（2.19）和（2.20）式中得：

$$-43095 + 133.18T - 5.458(p-1) = -RT\ln\left(\frac{0.05^3}{0.2^3}\right)$$
$$= -3RT\ln\left(\frac{0.05}{0.2}\right)$$

解此方程式，计算具有固溶体相的p—T曲线：$(R = 8.314\text{J/mol·K})$

$T = 900\text{K}$， $p = \dfrac{-43095 + 900 \times 133.18 + 8.314 \times 3 \times 900 \times \ln 0.25}{5.458} + 1 = 8.364 \times 10^8\text{Pa}$

$T = 1200\text{K}$，$p = \dfrac{-43095 + 1200 \times 133.18 + 8.314 \times 3 \times 1200 \times \ln 0.25}{5.458} + 1 = 13.784 \times 10^8\text{Pa}$

见图2.10。

很明显，该平衡体系中固溶体的作用与纯的简单体系相比强烈地降低了体系的平衡压力。

4．实际固体溶液的非理想性和分溶现象　混合焓$\Delta H^{*}_{mix} \neq 0$的溶液称为非理想溶液，其特点是高温形成非理想溶液，而在低温条件下分溶为完全不混溶的机械混合物，其热力

学性质为低温下溶液的自由能高于机械混合物的自由能，如图2.9（c）。自然界中的固溶体大部分属于此类，为有限混溶固溶体，也称为实际溶液。非理想性，即其与理想溶液的偏离，可用下式计算：

$$\bar{G}_{sol}=X_A\mu_A^*+X_B\mu_B^*+X_ART\ln X_A+X_BRT\ln X_B + X_ART\ln\gamma_A+X_BRT\ln\gamma_B \tag{2.21}$$

式中γ_A和γ_B为溶液中A相和B相的活度系数。因此实际溶液与理想溶液的关系是：

$$\bar{G}_{sol}=\bar{G}_{理想(c)}+X_ART\ln\gamma_A+X_BRT\ln\gamma_B \tag{2.22}$$

对实际溶液而言，γ是组成的函数，并且通常大于1。当$\gamma>1$时，式中对数项为正值，所以实际溶液的自由能大于同组成假想的自由能。因此，非理想性的一项与理想溶液项的自由能变化作相反方向的改变，如图2.9(b）和（c）。在一具体的固溶体体系中形成(b)、(c)二曲线合并的图形，如图2.11示（图中黑实曲线）。该曲线有两个最小值，成分相当于B_1和B_2，曲线由三部分构成：由G_A到B_1和由B_2到G_B为单一均匀溶液区，在此区内体系的$\bar{G}_{sol}$低

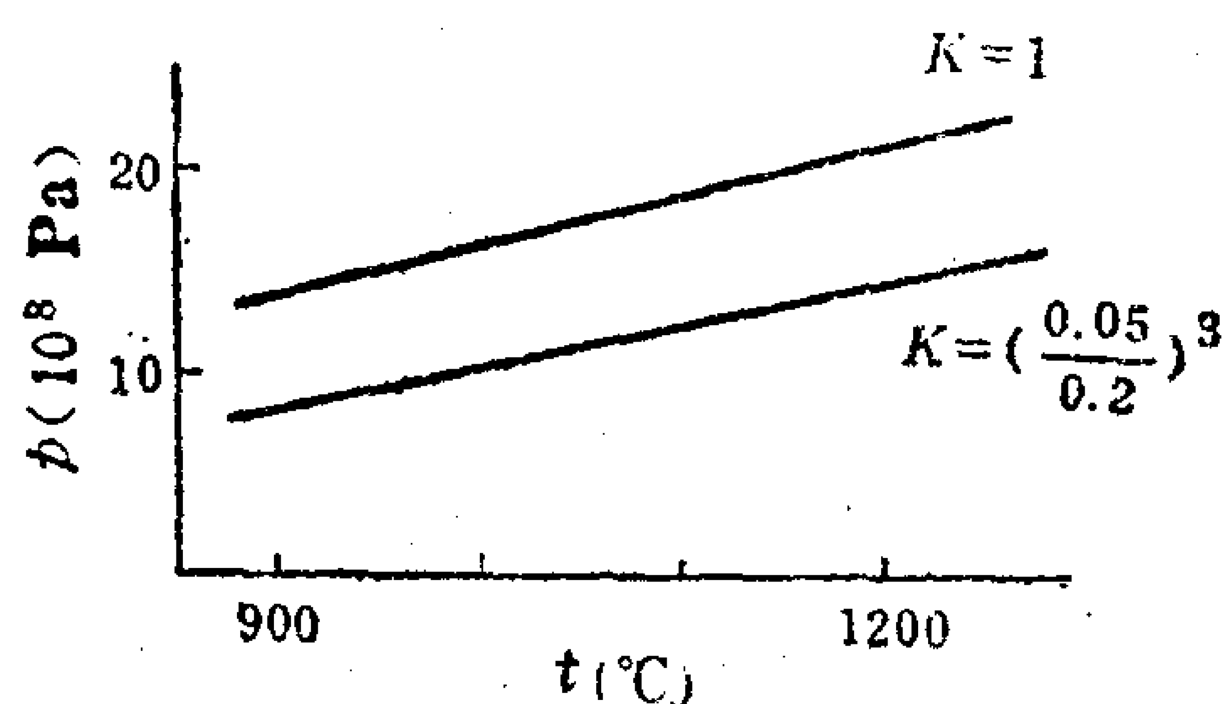


图 2.10 $CaAl_2Si_2O_8$—$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$纯相（$K=1$）和包含固溶体相$K=\left(\frac{0.05}{0.2}\right)^3$平衡$p$—$T$曲线

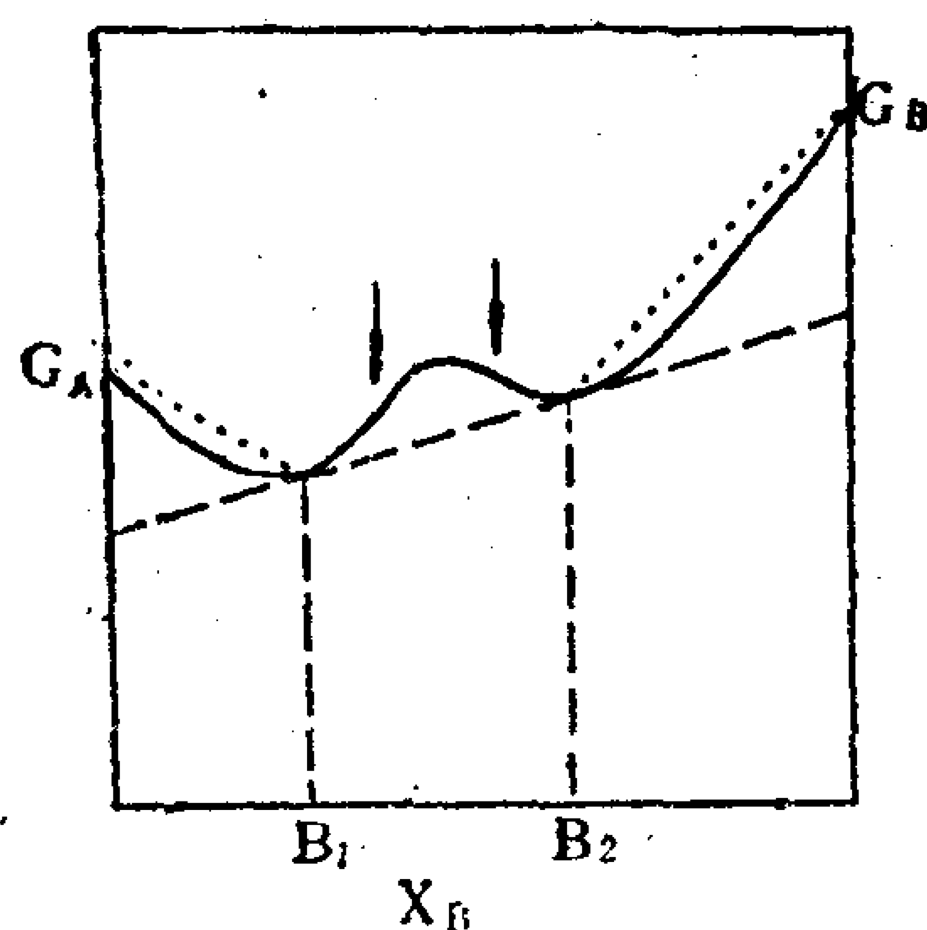


图 2.11 A、B间有限溶解度的G-X曲线

于A、B相当成分的机械混合物的自由能。因此形成接近理想溶液的均一相，代表有限混溶的固溶体或类质同象。在B_1到B_2成分比范围内超过溶解度限，两相共存，两相的成分为B_1和B_2，因此在$B_1<X<B_2$的任何组成将成为B_1和B_2的机械混合物，$\bar{G}_{sol}$曲线向上凸出，相当于图2.9(c)。

实验证明，处于成分为B_1—B_2间的成分的固溶体是不稳定的或是亚稳定的；高温形成的固溶体只在狭窄的温度范围存在，随着温度下降，通过扩散方式而分溶。固溶体分溶作用受动力学因素，即体系温度下降的速率和扩散作用的速度的控制。如果降温速度缓慢，便可有充分时间使两种不溶相扩散聚集成显微颗粒，如碱性长石中"条纹构造"，磁铁矿中的钛铁矿分凝包体，以及闪锌矿中的黄铜矿乳滴状或格子状分凝体结构等。如果体系的温度迅速冷却，扩散作用不足以充分地使二相分子集中，则形成亚稳态近似均匀的机械混合体，并可永久保存。

固溶作用是控制微量元素分配的主要因素。成矿元素在地质作用中都属微量组分，集中、分散、成矿、成晕等过程在很多环节上受类质同象或固溶作用因素制约。同时，类质同象的发育和限度受环境物理化学条件影响，因此元素的类质同象结合现象有成因意义。地球化学中类质同象的应用可列举以下几方面：单矿物中微量元素组合的标型特征；元素对比值的应用；对稀有元素成矿富集的控制；固溶体的解体作为成矿物质来源及推断叠加

作用机制的意义；以及类质同象结合规律在化探选择指示元素，异常和岩体的含矿性评价、矿产综合利用等方面都得到了极广泛的应用。

2.4 过渡族和亲硫元素结合规律 ——晶体场理论和分子轨道理论的应用

以共价键结合的原子间发生了电子云的叠合，在具体的晶格环境中有很大变化。七十年代以来在量子化学理论基础上深入研究了考虑环境特征的各种化学键理论模型，如晶体场理论，配位场理论，分子轨道理论等。其基本出发点是，在各种化合物中原子的电子特征之间的自洽性以及它们与整个化合物结构之间的自洽性。所谓自洽性是指互相化合的原子电子云互相适应而融为一体，达到体系能量上最有利的状态，从而使人们认识到原子性质参数及其加和性的局限性。晶体场理论和分子轨道理论，对认识矿物的物理性质、结构、化学成分、键性和元素的结合行为等方面取得了有意义的成果，尤其是对研究过渡族元素和亲硫元素的结合特性得到深入。

2.4.1 晶体场理论的地球化学应用

晶体场理论从分析各种配位结构中离子外层电子的运动状态和能量入手，把配位体离子当作点电荷处理计算过渡族离子 d 亚层轨道能量状态的变异及其对元素结合性质的影响。近年来应用矿物的电子吸收光谱测量等实验手段，获得了一批数据，广泛应用于过渡族元素地球化学研究。

1. 过渡金属离子在岩浆结晶演化过程中的地球化学行为 岩浆结晶分异过程中微量元素分异的最充分的证据见于斯盖嘎侵入体。对选自岩浆结晶各阶段产物进行了元素浓度的测定。威廉斯（R. J. P. Williams, 1959）把从斯盖嘎岩体取得的结果表示于图2.12中。由图可以清楚看出Ni、Co、Cr、V具有在岩浆结晶早期进入硅酸盐矿物的倾向。

现已证明，当离子溶解于存在着各种不同对称性的配位位置的多组分熔体中时，如果热能在不同位置上的能量差相当，那么离子将在各位置中分配。例如，在玄武岩和花岗岩成分的硅酸盐熔体中，四面体配位和八面体配位的结构位置很多，而且过渡金属离子可以进入这两种结构位置，但从岩浆中晶出的硅酸盐造岩矿物中，在其四面体配位的结构位置中几乎没有过渡金属离子，它们都占据着矿物结构中的八面体位置。因此，伯恩斯和费菲（R. G. Burns和W. S. Fyfe, 1964）认为在岩浆结晶过程中过渡金属离子的行为取决于它们在岩浆熔体中的八面体和四面体位置以及岩浆晶出矿物晶体中的八面体位置之间的分配：



$$(M^{n+}_{e}{}_{四面体配位})_{岩浆}+(M^{n+}_{e}{}_{八面体配位})_{岩浆}\longrightarrow(M^{n+}_{e}{}_{八面体配位})_{晶体}$$

如果考虑到八面体择位能的大小反映岩浆中一种离子对硅酸盐矿物中的八面体位置的相对亲和程度，则过渡金属离子的八面体择位能愈大，它应该愈早地由岩浆晶出转入硅酸盐晶体中。按八面体择位能大小，分别排列二价和三价过渡金属离子，可以得出如下顺序：

M^{2+}_{e}离子：Ni＞(Cr)＞(Cu)＞Co＞Fe＞Mn≥Ga、Zn；

M^{3+}_{e}离子：Cr＞(Mn)＞Co＞V＞Ti＞Fe≥Sc、Ga。

这种顺序同在斯盖嘎侵入体中实际观测到的顺序相当吻合（图2.12）。如果把能使配位多面体发生亚恩—特勒畸变的离子（括号中的离子）排除的话吻合程度更佳。Cu^{2+}、Mn^{3+}

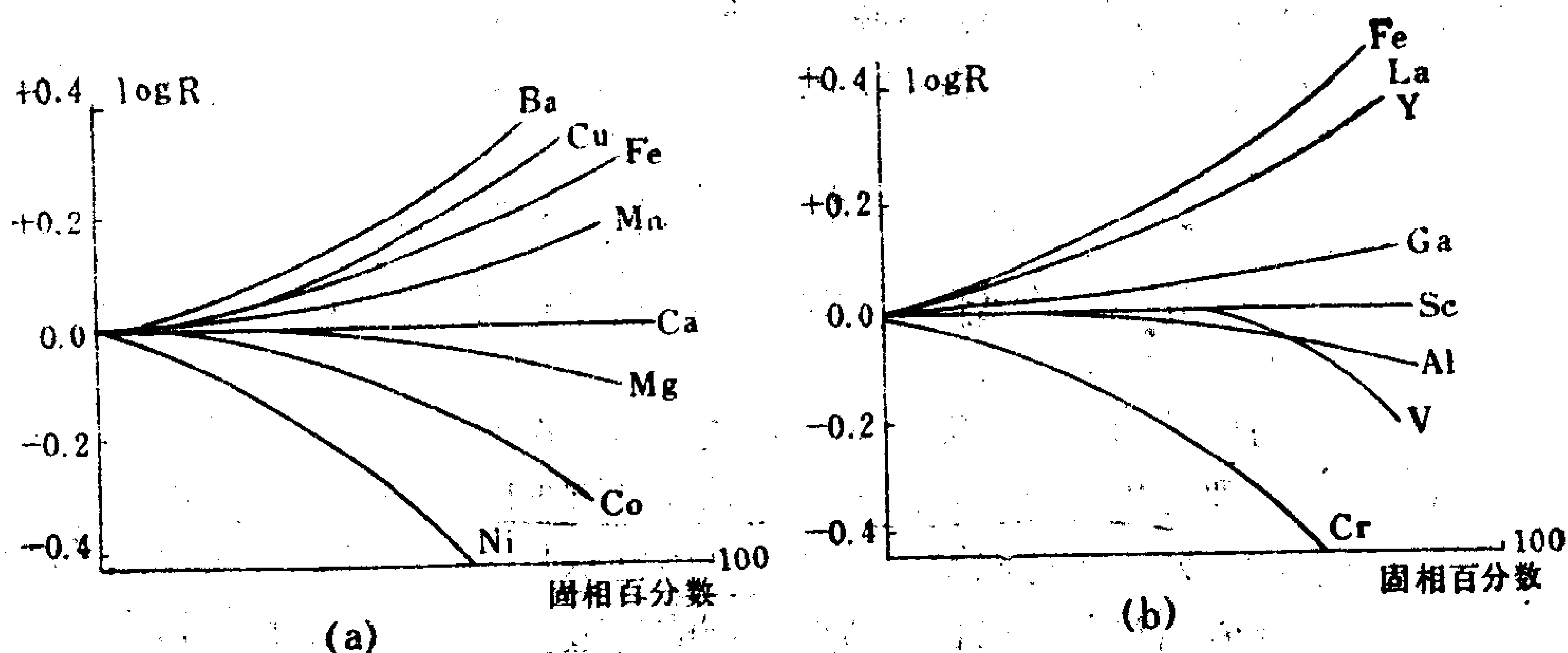


图 2.12 过渡金属离子从岩浆结晶析出进入硅酸盐矿物的情况

(a) 二价阳离子；(b) 三价阳离子，R是百分之X的岩浆固结后岩浆岩某元素的浓度和该元素在原始岩浆中浓度之比值

（据R. J. P. Williams, 1959）

等易引起配位多面体畸变的离子，大概在岩浆中选择更易畸变的位置，因而它们应在晚期矿物中集中。

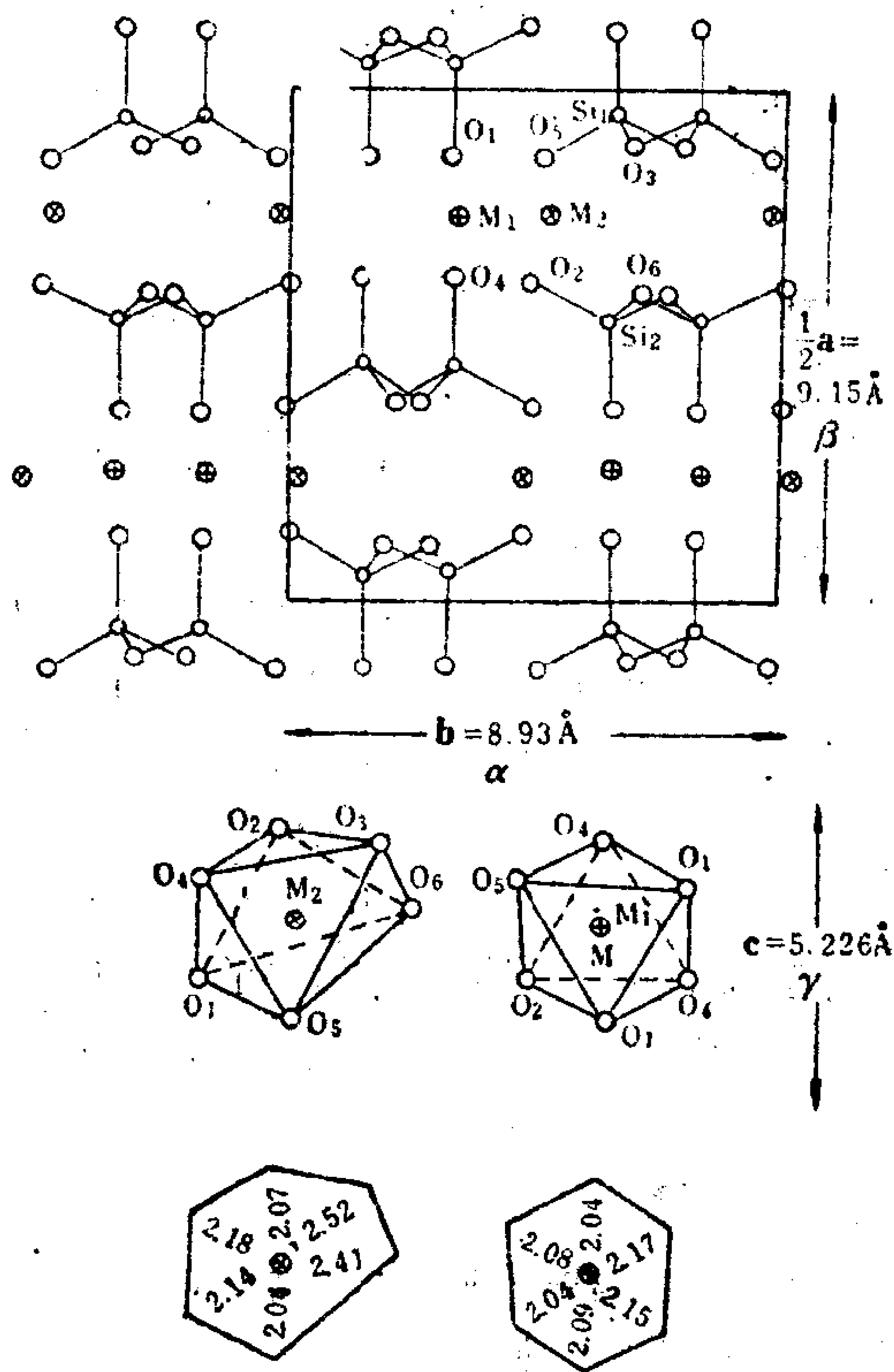


图 2.13 斜方辉石晶体结构

图中表明投影到（001）上的结构。标出了每种位置的氧配位多面体〔（100）投影〕和金属—氧间距离（Å）。

⊕M_1；⊗M_2；∘硅；O氧

（引自R. G伯恩斯《晶体场理论的矿物学应用》中译本，1977年）

2. 过渡金属离子在共存铁镁硅酸盐之间的分配　对矿物进行吸收光谱测量，不仅能提供有关过渡金属离子氧化状态，配位位置的对称性和畸变阳离子有序化等方面的资料，而其更重要的应用则是在于求取矿物中过渡金属离子的热力学数据以及依据吸收带的位置来推断3d轨道能级之间的能量间距（Δ值），从而确定离子在晶体结构的每一种配位位置中的晶体场稳定能。由于过渡金属离子在晶格构造中必然选择赋予它们最大电子稳定性的配位位置，同时通过亚恩—特勒效应，有些离子还使其环境畸变，以提高电子稳定性，因此阳离子将更倾向富集于硅酸盐结构的某些特定位置中，这种现象称之为阳离子的有序化。

现已证明在硅酸盐矿物晶体结构中，按照对称性的差别，存在许多不同的配位位置，例如在橄榄石和斜方辉石的晶体构造中都各有两种六次配位位置，分别标记为M_1和M_2。在斜方辉石中，处于M_1位置阳离子由六个氧离子配位，每个氧离子同一个硅原子相联，M_1配位位置接近正八

面体，而阳离子几乎位于位置中心。M_2位置中的阳离子被四个氧离子（每个氧离子同一个硅原子相接）和两个桥氧原子（由两个硅原子共用的氧原子）所包围，M_2位置相对于正八面体对称有很大的畸变（图2.13）。

根据硅酸盐矿物吸收光谱测量，已经确定了Fe^{2+}离子在某些硅酸盐矿物晶体结构的不同构造位置中的晶体场分裂能级间的能量间距（Δ）和晶体场稳定能CFSE（表2.7）。同时，根据铬硅酸盐吸收光谱进行了计算，也得出了Cr^{3+}离子在这些晶体中的CFSE（表2.8）。

表 2.7 镁铁硅酸盐中Fe^{2+}离子的Δ值及 CFSE

矿　　物	结构中的位置	$\Delta(cm^{-1})$	CFSE(kJ)	成分范围
橄榄石	M_1	9790—8940	54.0—50.2	Fa_{12}—Fa_{96}
	M_2	8330—8050	54.8—57.5	Fa_{12}—Fa_{96}
石榴子石	八次配位	4730—4520	51.9—48.9	Alm_{20}—Alm_{73}
斜方辉石	M_1	9920—9480	48.1—46.0	Fs_{14}—Fs_{86}
	M_2	6810—6440	48.9—47.3	Fs_{14}—Fs_{86}
易变辉石	M_1	9650—9480	46.8—46.0	Fs_{34}—Fs_{57}
	M_2	6440—6240	47.3—46.4	Fs_{34}—Fs_{57}
透辉石	M_1	9100	44.35	Hd_1—Hd_{100}
（阳起石M_2）				
镁铁闪石	M_4	6370—6100	46.8—45.0	35—95
（直闪石）				$Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$
镁铁闪石	M_1、M_2、M_3	9480—9200	46—44.7	39—95
（直闪石）				$Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$
（阳起石M_1、M_3）				

（据伯恩斯，1977）

表 2.8 某些硅酸盐中Cr^{3+}离子的CFSE(kJ)

矿物	CFSE	矿物	CFSE
绿泥石（铬绿泥石）	236.59	透闪石	233.46
石榴石（钙铬榴石）	236.40	透辉石	231.37
绿柱石（祖母绿）	235.14	云母（铬云母）	228.03
绿帘石（铬绿帘石）	234.30		

当两种或两种以上硅酸盐矿物处于平衡共生时（通过同一个平衡过程形成），则Fe^{2+}离子必然要按照表2.10所列CFSE大小而在不同矿物间或矿物的不同构造位置间进行分配。据此可以预测在共生矿物中Fe^{2+}含量或Fe^{2+}/Mg^{2+}比值将按以下顺序减小：

橄榄石＞石榴子石＞斜方辉石＞易变辉石＞镁铁闪石＞（阳起石）＞透辉石

而在矿物的各种构造位置中，Fe^{2+}的相对富集程度将按以下顺序降低：

橄榄石M_2＞橄榄石M_1＞石榴子石＞斜方辉石M_2＞斜方辉石M_1＞易变辉石M_2＞易变辉石M_1＞镁铁闪石M_4＞镁铁闪石M_1、M_2、M_3≥阳起石M_1、M_3＞透辉石M_1≥（阳起石M_2）。

同样，根据表2.11的资料，可以推测在共生的硅酸盐Cr^{3+}离子的相对富集程度应是：

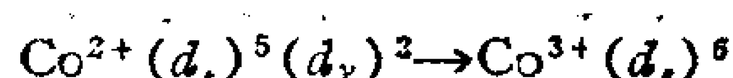
绿泥石＞石榴子石＞绿柱石＞绿帘石＞透闪石＞透辉石＞云母。

但是必须指出，因为吸收光谱的测量是在常温和常压条件下进行的，所以理论预测的

Fe^{2+} 和 Cr^{3+} 离子富集程度的顺序，严格说，只有矿物在此同样条件下生成时才是可靠的。

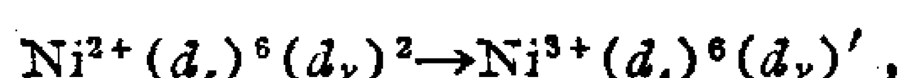
3．过渡金属离子氧化倾向性的强弱　锰结核产于世界各大洋的洋底，其中富集Mn、Fe、Co、Cu和Ni，它们在结核中的含量超过海水中的浓度达一百万倍。因此，锰结核是这些过渡元素的一种很有远景的资源。但Ni和Co这两种在地球化学行为方面极相似的元素，却在这些结核中表现得非常不同。Ni与Mn有着密切的关系，两者的含量存在着共消长的趋势（明显的正相关性）；而Co则在强氧化环境中形成的结核中富集，在这种结核中铁的浓度很高，而锰的浓度则很低。

Co和Fe一起富集于强氧化环境中形成的锰结核内，表明在这些结核中Co是三价离子。Co和Ni之间的上述差别，可以部分地由两价离子氧化为三价离子时它们的晶体场稳定能的相对增加的不同来解释：



$$Co^{2+}(d_\varepsilon)^5(d_\gamma)^2 \rightarrow Co^{3+}(d_\varepsilon)^6$$

$$\text{CFSE:}\ \frac{4}{5}\Delta_o^{II} \rightarrow \frac{12}{5}\Delta_o^{III}$$



$$Ni^{2+}(d_\varepsilon)^6(d_\gamma)^2 \rightarrow Ni^{3+}(d_\varepsilon)^6(d_\gamma)^1,$$

$$\text{CFSE:}\ \frac{6}{5}\Delta_o^{II} \rightarrow \frac{9}{5}\Delta_o^{III}$$

从上面式子可知，Co^{2+}氧化为Co^{3+}时，离子的CFSE能大大增高，然而 Ni^{2+} 氧化为 Ni^{3+}时，离子的CFSE则增高较小。

镍在强氧化环境中，也可富集于在这种条件下形成的锰结核的 δ-MnO_2 相中。这可能是由于$Ni^{2+}(d_\varepsilon)^6(d_\gamma)^2$氧化为$Ni^{4+}(d_\varepsilon)^6$时，离子的CFSE有很大的增高所致，而$Ni^{4+}$离子可以在 δ-MnO_2晶体中类质同象代替Mn^{4+}，形成δ-$(Mn, Ni)O_2$固溶体。

2.4.2　硫化物类矿物中的化学键及元素的行为

硫化物类是矿物中具有特征性质的一个大类，类似的矿物还有硒化物、碲化物、砷化物和含硫盐。这类矿物以共价键为主，同时，许多矿物中显示一定比重的金属键性。

1．硫的成键性质　硫的外层电子构型为：$3s^2 3p^4 3d^0$，即具有 $3d$空轨道。硫的$3s3p3d$轨道具有较低的价态电离能，因而与金属元素，特别是与外层属 d 和 p 充填电子构型的元素化合时，轨道之间有较大程度的混合，导致化学键共价性的增强。$3d$轨道的卷入成键，使得硫的不同配位可能性与氧比增多了：硫除有2、3、4配位态以外，还可能有5、6或7以致更多的配位数。硫的$3s$、$3p$、$3d$电子的较低的和相互接近的价态、电离能和较强的共价性导致形成施主—受主键，当邻近有金属的未填满的轨道时，硫就在其中起施主作用。由配位体硫提供 s 和 p 电子与金属离子形成的分子轨道属于能量上有利的强键分子轨道（σ^b）或弱键分子轨道（π^b）如图2.14示。因此，硫与氧比较，同过渡族及主族金属元素易形成能量上更为有利的分子轨道，即形成稳定的共价键化合物。

硫在硫化物内可成桥式或非桥式硫存在，在硫化物和含硫盐中，可观测到 M—S 的原子间距有明显的变化。因此硫是具有多种成键状态的配位体，其中包括有效电荷和共价键的数目和方向。据鲍林（1970），硫原子的成键状态可划分为二十种类型，这种划分根据三个特征（排列如图2.15）：

1）形式电荷，即外层电子数与具有六个外层电子的硫原子（$2s^2 3p^4$）相比的差值：



$$S^{2+}(s^2p^2),\ S^+(s^2p^3),\ S^0(s^2p^4),\ S^{2-}(s^2p^6)$$

2）分布着这些电子的轨道（杂化）类型：可划分为"氩"硫和"反式氩"硫，前者具有的杂化轨道仅由$3s$和$3p$构成（全充满时呈氩的电子构型），后者的杂化轨道除$3s3p$外

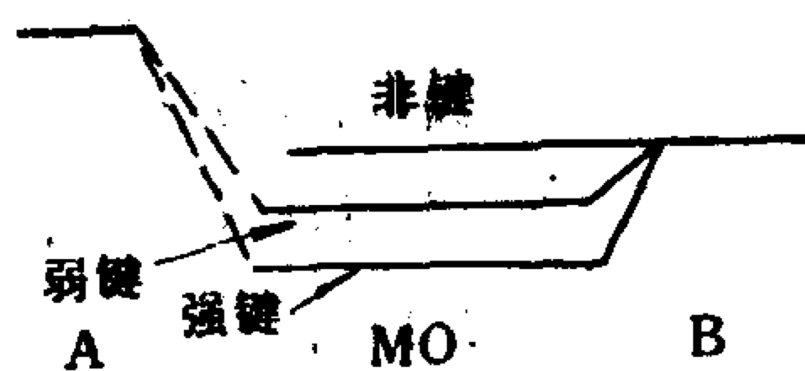


图 2.14 强键（$C_A \leqslant C_B$）、弱键（$C_A \ll C_B$）和非键分子轨道

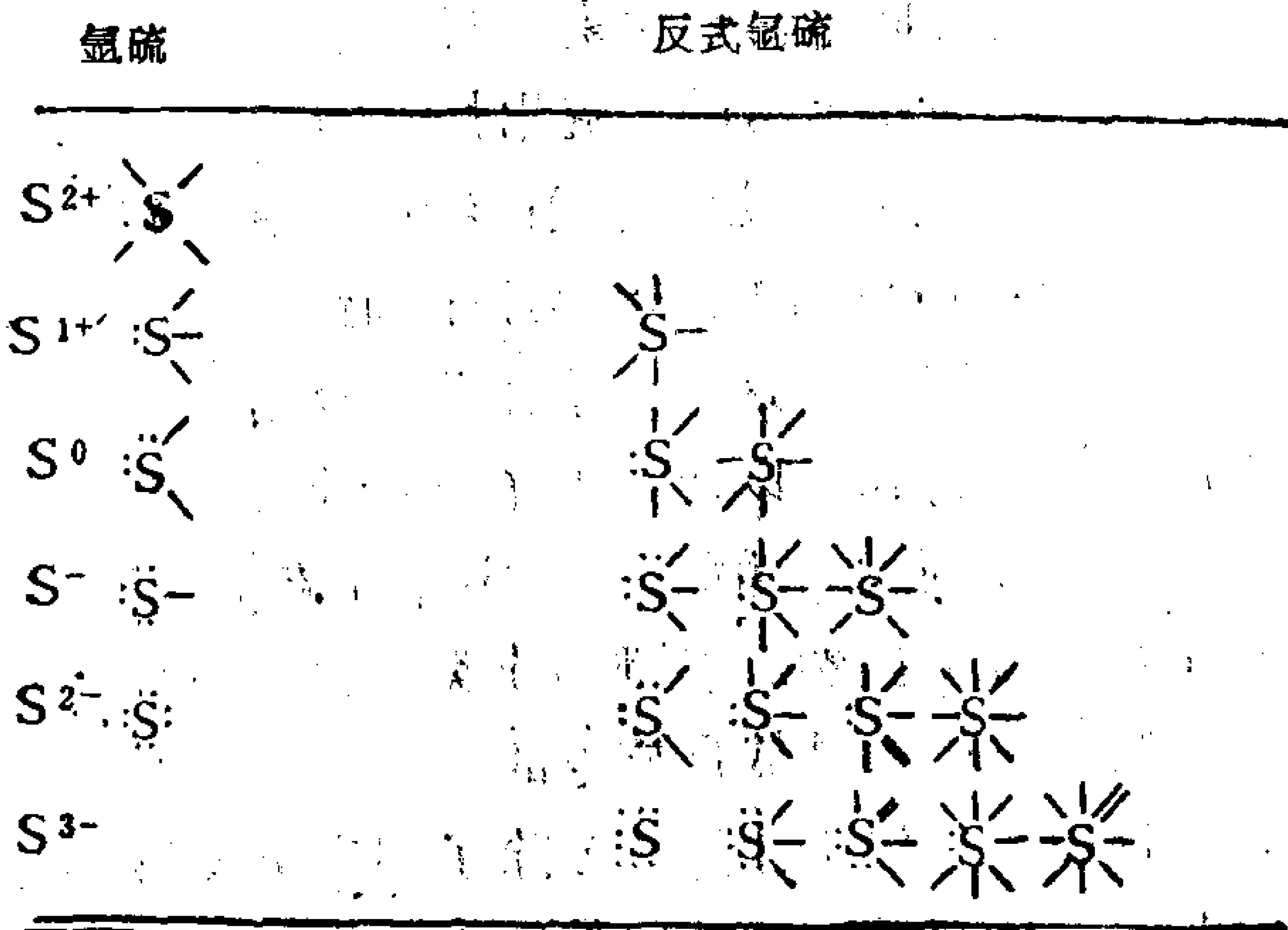


图 2.15 硫原子的类型
(a) 氩硫；(b) 反式氩硫
（据鲍林，1970）

还有$3d$轨道。

3) 与观察到的硫的配位情况相对应的杂化类型。（在图2.15中··点表示二个不成对的s^2或p^2电子，短线相当于杂化轨道，线的数目决定着配位数）。

表 2.9 列出了各种键态的硫的杂化轨道构成，方括号中为不成对电子。如在硫、锌均为四面体配位的ZnS矿中，观察到四配位的氩态S^{2+}，具有$s^2p^2 \rightarrow 4(sp^3)$ 组态，即Zn^{2-}-S^{2+}，具有平均电荷$Zn^{-0.67}S^{+0.67}$。在PbS中Pb、S均为八面体配位，获得 5种硫态，其所占比例为：S^{2+}—20%，S^+—50%，S^0—32%，S^-—6%，S^{2-}—0.2%，具有平均电荷为 $Pb^{-0.43}$-$S^{+0.43}$。

表 2.9 硫的杂化类型
（20种成键状态）（据鲍林，1970）

电荷和电子数	氩 硫	反 式 氩 硫
S^{2+} 4	sp^3	
S^+ 5	$[s^2]p^3$	sp^3d
S^0 6	$[s^2p^2]p^3$	$[s^2]p^3d$, $s^2p^2d^2$
S^- 7	$[s^2p^4]p$	$[s^2p^2]pd$, $[s^2]p^3d^2$, sp^3d^3
S^{2-} 8	$[s^2p^6]$	$[s^2p^4]pd$, $[s^2p^2]pd^3$, $[s^2]p^3d^3$, sp^3d^4
S^{3-} 9	—	$[s^2p^6]d$, $[s^2p^4]pd^2$, $[s^2p^2]p^2d^2$, $[s^2]p^3d^4$, sp^3d^5

含硫化合物中金属的键态特征为：①轨道Me-S-Me的较大的重叠，对应于较强的共价键；②由于$t_{2}g$轨道重叠造成的过渡金属阳离子 Me-Me键的互相作用，使得有可能出现配位多面体共棱和共面的晶体结构，并使键具有金属性成分。因此，在含硫化合物中，Me—S键决定硫化物的强共价键性和多种硫配位，S—S键导致复杂基 $[S_2]^{2-}$的形成，并组成对硫化物型矿物，Me—Me键影响着硫化物的特殊结构类型及一定成分的金属键。

含硫化合物的以上键态特征，解释了该类化合物中金属元素组合 限制在周期表的ⅥB

和VA的范围内的低氧化态元素。其基态电子构型属d^{10-n}，ds及p区。典型惰性气体型离子如Na^+、Ca^{2+}等几乎不进入硫化物矿物晶格。本族矿物阳离子也几乎不形成惰性气体型离子态：另外也说明了硫化物类矿物中价键规则的不适用性。

在几个硫化物系列中，虽然原子间距接近（以及所推测的共价半径接近），人们观察到类质同像代替的限制，这与元素在硫化物结构中成键状态的复杂性有关，如杂化类型、分子轨道的取向和键强、以及d电子能带的相对能量等。自旋态的不同可能是造成类质同象代替限制的重要因素。例如在Fe_3S_4等轴硫铁矿和$FeNi_2S_4$（紫硫镍矿）之间不存在固溶体，这个事实说明虽然二者都构成类似尖晶石型结构，但在等轴硫铁矿中$Fe^{2+}_{八面}$是高自旋的，而在紫硫镍矿中是低自旋态的。

硫化物中的非化学计量成分除了用空位补偿电荷作异价类质同像代替有关外，还与d电子的非定域化有关。在某些情况下非化学计量化现象伴随混合价态的出现（如在铜的硫化物中），而在另外一些情况中则导致空位的形成（如在Fe不足的磁黄铁矿中，$Fe_{1-x}S$）。

2．黄铁矿FeS_2的分子轨道与低自旋　如图2.16示为黄铁矿的分子轨道能级图。具有$3s^23p^4$外层电子构型的对硫基团形成$2\times(sp^3)$共六个杂化轨道。过渡金属离子有5个$3d$，1个$4s$和3个$3p$轨道，它们具有近似的能量。这些轨道中有六个，即d_{z^2}与$d_{x^2-y^2}$（e_g组），s、p_x、p_y与p_z轨道沿着直角坐标有其波函数的分量。当金属阳离子处于硫的八面体配位中心时，它的六个在直角坐标轴方向上伸展的原子轨道与配位体sp^3杂化轨道重叠形成六个成键σ^b和六个反键σ^*分子轨道，如图2.16。对于Fe^{2+}的情况只有$3d^6$电子占五个$3d$轨道，其中四个d轨道是半空的，因此FeS_2中的σ^b轨道主要由S配位体提供电子与Fe^{2+}的$3d$中的eg轨道重叠形成能量上更有利的分子轨道。而3d上的t_{2g}轨道被原有的六个电子充满形成非键轨道，能量未有盈亏。如图2.16示，总共18个电子按洪特规则充填轨道形成低自旋态的FeS_2分子轨道组态。（按Fe原子构型$3d^64s^2$，应有8个电子参加成键，加上硫原子$2\times(3p^23p^6)=12$个电子，总共20个电子参加成键

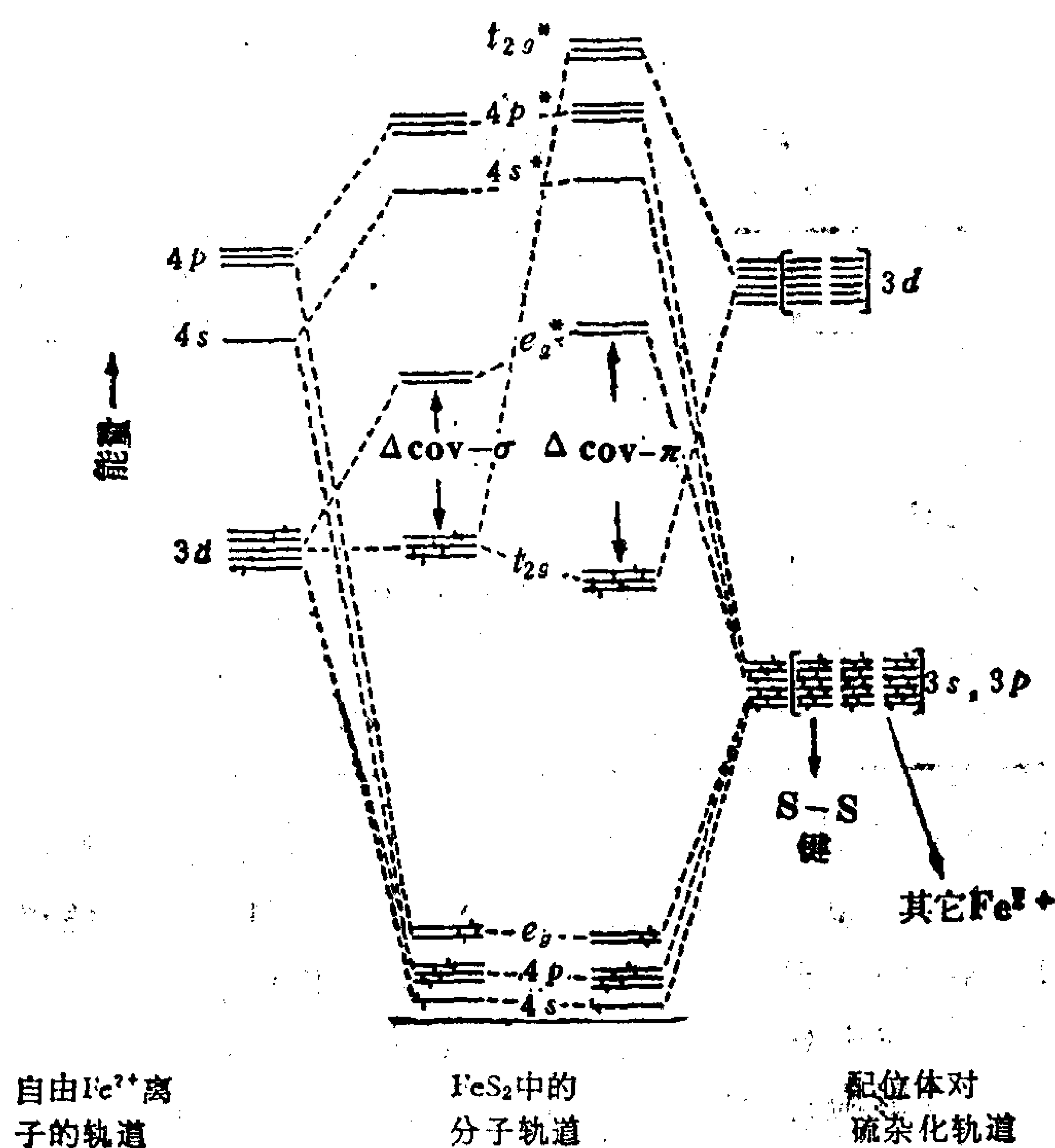


图 2.16　黄铁矿中σ分子轨道能级图

作用，图中只表示出18个电子构成 Fe—S 键，其余 2 个电子占据一个 S—S 键 σ 分子轨道，图上未示出)。

如图Fe^{2+}的t_{2g}非键轨道与σ^*反键轨道之间的能级差用Δ_{cov}表示，Δ_{cov}的大小取决于金属配位体键的强度，Δ_{cov}高有利于电子配置的低自旋状态，使电子不去充填高能量的eg轨道，而处于配对的t_{2g}轨道上。如图FeS_2中电子充填呈低自旋态。这在一定程度上提高了黄铁矿的稳定性，同时低自旋态决定了黄铁矿的逆磁性和半导体性。

2.5 元素的赋存状态及其研究方法

元素的赋存状态也称存在形式、结合方式，相态、迁移形式等，指元素在其迁移历史的某个阶段所处的物理化学状态及与共生元素的结合性质。赋存状态包括元素所处的物态、化合物种类和形式、键型、价态、在晶体构造中的配位位置，等多方面的物理化学特征。因此元素的赋存状态是化学反应的产物，是体系各种条件的函数。研究存在形式对追踪元素的迁移历史，探索地球化学作用条件有非常重要的意义。根据热力学亚稳态原理，目前所观测到的元素在固结相的存在状态大多数能反映其形成时的环境条件。

以铅为例说明在各种地质作用产物中元素存在形式的变化。在岩浆熔体中铅主要以简单阳离子Pb^{2+}形式或部分呈PbS分子形式存在。岩浆岩中Pb大约80%以上以类质同象置换K的形式赋存于长石中，长石含Pb达30—100ppm，另外有少量Pb(<20%)以微细颗粒的PbS形式分散于岩石中。热液活动中Pb可以形成Cl^-、F^-、HS^-的络离子形式迁移：$PbCl^+$、$PbCl_4^{2-}$、$Pb(HS)_2$、$[Pb(HS)_3]^-$等。热液活动产物中大量铅以方铅矿和铅硫盐类矿物沉淀。也有相当一部分以类质同像形式赋存于闪锌矿、黄铁矿和黄铜矿等晶格中。地表风化作用中岩石和矿物中的Pb可以呈真溶液，胶体溶液和有机络合物形式迁移活动，形成以白铅矿（$PbCO_3$）为主的次生铅矿物；土壤和粘土页岩中存在吸附态的Pb，海水中含有极微量的铅，Pb 可以碎屑、胶体或真溶液形式带入海水。在还原体中可能形成富 PbS 的沉积层。深循环溶液可以浸滤岩石中的Pb，以各种络合物形式在热液中迁移，并在富 S体系中沉淀。

由上例可见，一定的地质产物和物理化学条件造成元素特定的结合状态。因此元素的赋存状态有地质成因意义。

有时在一种地质体中元素可以出现多种赋存状态，它们之间常有一定的联系，处于某种平衡。如花岗岩中的类质同象态Pb与微细分散状PbS之间处于某种平衡，受岩浆中f_{S_2}控制。在一定条件下可以进行定量计算。在一些复杂的地质体系中一个元素的多种存在形式可能受多次作用的叠加或多种因素的影响，如矿床围岩蚀变带可以观察到几次叠加作用的Pb；土壤中的Pb也是多种赋存状态共存。

2.5.1 地壳中元素主要的赋存形式

可以从多种角度和不同的层次上划分元素的赋存状态。地球化学中常见的实验方法可以测定的赋存形式如下：

1．独立矿物　指形成了能够进行肉眼或显微镜下进行矿物学研究的颗粒（粒径大于0.001mm)，并且可以用机械的或物理的方法分离出单矿物样品的矿物颗粒。粒径<0.001mm的化合物建议归为超显微非结构混入物类。

形成独立矿物的地球化学意义在于出现了宏观上独立的相，(形成元素的独立晶格)，即在体系中达到了一定的浓度，并有较充分的时间聚集成颗粒；独立矿物属于集中状态。很明显，形成独立矿物与元素的丰度有关；常量元素在地壳中主要以独立矿物形式存在，而微量元素及稀有元素只有总量的极少部分形成独立矿物，绝大部分处于分散状态。科维亚特科夫斯基（1977）统计了元素的克拉克值与其形成独立矿物数目的关系，提出：元素形成矿物的数目与其丰度呈正相关，求得回归方程为：

$$N=200\sqrt[4]{K}\times 1.5^{\pm 1} \tag{2.23}$$

N——形成矿物数目；K——原子克拉克值（%）；由式可见：N与$\sqrt[4]{K}$成正比；在双对数坐标图上（2.24）式拟合成一条直线。大约有一半元素处于直线上下$\times 1.5^{\pm 1}$的范围内，即实际矿物数符合（2.24）式关系。

$$K_{Na}=2.5\%，N_{Na}=200\sqrt[4]{2.5}=251\text{个}$$

$$K_{Co}=0.0018\%，N_{Co}=200\sqrt[4]{0.0018}\doteq 41\text{个}$$

偏离线上方的元素矿物数目偏多，为亲硫或亲铁元素。位于线下方的一组元素形成矿物数目偏少，甚至$N=0$，多属于亲石的分散元素。因此，形成独立矿物既与元素浓度因素有关，又受元素性质与造岩元素相近程度因素控制。

2．类质同象形式　也称为结构混入物，由于参加主元素矿物的晶格，用机械的或化学的方法不能使二者分离，欲使其分离只有破坏原晶格。因此，独立矿物和类质同象都属于较牢固的结合形式。

根据热力学计算，在一定条件下微量组分进入常量元素的矿物晶格，其晶出体系在能量上更为有利。因此，在一定浓度范围内微量成分首先形成类质同象固溶体，在浓度和性质差异超过一定限度时才形成独立的矿物。

完全类质同象（隐蔽型）相当于图2.9(b)，形成均一的近似于理想的固体溶液。有限类质同象作用相当于图2.9(c)，其发育程度受两离子间性质差别、温度条件、相对浓度（溶解度）控制。因此，在给定的自然体系内元素的两种赋存状态（两个平衡共生相）之间的分配，也是环境物理化学条件的函数，是有地球化学意义的。

类质同象赋存状态总体属于分散形式：如果主矿物晶格为造岩矿物，则微量元素呈近于克拉克值的分散，如Ge、Ga、Tl、Se、Rb等；如果主矿物晶格是含量不高的造岩矿物（如云母），付矿物，或某种矿石或脉石矿物，则类质同象混入其中的微量元素常形成一定程度的富集，有时甚至达到工业利用的程度，如：Au、Ag、Cd、Ge、Re、Ta、Hf等。

3．超显微非结构混入物（超显微包体）这种形式的成因和性质目前还不十分清楚。但大量的精细的观察和分析都发现确存在一种颗粒极细的（<0.001mm）混入物。其主要特征是不占据主矿物晶格位置，因此是独立化合物，但又不形成可以进行矿物学研究的颗粒。其成因和性质具有介于独立矿物和类质同象之间的特征。因其具有独立的化学性质，一般可以用化学处理的方法进行分离和研究。

超微非结构混入物在不同的地质产物中可能具不同的成因：在岩浆岩、特别是喷出岩中微细分散的成矿金属硫化物及氧化物已被证实，如黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、辉钼矿，以及钛、钒、锰、铀、钍的氧化物。岩浆迅速冷却结晶，由于岩浆稠度很大，不能聚集生长成大颗粒付矿物，而呈分散状超细化合物存在。这类也包括呈原子状态存在的Au、Ag、Pb、Bi、Hg等。一些实验证明用稀盐酸处理花岗岩可以浸出18—75%的Pb、Zn、Mo、

U。一些矿物颗粒中非结构联系的分散元素如石英中的Fe、Ti等均属此类。沉积岩中共沉淀的物质，土壤中的某些微细次生矿物，变质岩中的交代残余包体等都属于此类。

通常被称为机械混入物的杂质，其特点是颗粒细，含量低，元素性质和主成分元素并无结构和成因上的联系，其一部分可能归于超微非结构混入物之列。

一些特例的超显微化合物已被精细观测所证实，据张祖还等对某区26号石英正长岩进行诱发裂变径迹研究表明，铀在岩石中分布很不均匀。在微斜条纹长石中出现不少直径仅为0.n—$n\mu$m的星点状裂变径迹中心，其数量随全岩铀含量增高而增多，作者们认为"很可能是一种超显微的晶质铀矿晶核或独立的铀氧基团"。另据美国克莱麦克斯斑岩铜矿床中发现黑金红石中存在含铀黑稀金矿，曾认为铀呈类质同象形式赋存于黑稀金矿中，近年来应用电子探针等手段查明"铀在黑稀金矿中呈超显微(粒径<1—10μm)晶质铀物"[2,7]。超微颗粒铀是属可观测的元素。由此元素的超显微化合物存在形式可能具普遍意义，并且属于一种活性的赋存状态。

4. 胶体吸附状态　元素以离子或化合物分子形式被胶体颗粒表面、矿物晶面、解理面所吸附。为一种非独立化合物形式。元素以离子态或单独分子存在，又不参加寄主矿物的晶格构造，因此是一种结合较弱的、易于交换和分离的赋存状态（活性赋存形式）。

表生粘土矿物、土壤、有机胶体等，内生成因的岩石矿物晶面、解理面、晶体空缺等都能吸附各种质点。由于吸附过程存在某种饱和限因此导致元素分散。但对某些稀散元素讲，吸附机制可以从极稀释的水溶液中捕集离子并达到某种微弱的富集。如伊利石从海水捕集B，局部含B量可以高于海水达$3.10^{?}$倍。

5. 与有机质结合的形式　地壳中广泛发育的生物及各种有机质除集中了亲生物元素如C、H、O、N、S、P、Ca等元素外，还吸收大量金属和非金属元素构成其次要组分。其主要结合状态有：金属有机化合物、金属有机络合物和螯合物如铜乙二胺络离子：$[Cu(CH)_2]^{2+}$等，以及有机胶体吸附态离子等。

以上主要列举了元素处于凝固相体系中的主要存在形式。在固态体系中保留的残余气—液相状态的物质也是重要的，如：矿物中的气—液包裹体、吸附水、薄膜水以及孔隙溶液水等经常聚集一些可溶性离子及金属元素。测定残余气—液相中存在的元素成分和结合状态有助于认识岩石矿物成因和形成条件。

2.5.2　赋存状态的研究方法

查明元素的赋存状态可运用包括肉眼观察到各种化学的和仪器的实验方法。目前还没有通用的作法，需根据具体的元素、取样对象、地质产状及研究目的而定。但作为共同性的步骤，首先弄清研究对象的地质产状背景、基础的岩石学和矿物学工作，以及对元素本身地球化学性质和习性的了解是绝对必要的。表2.10列出了地球化学和地球化学找矿实际工作中常用的几种实验方法以及它们对处理不同赋存形式的适用性供初学者参考。

1. 矿物学观察及X光衍射法的应用　除用于研究独立矿物外，类质同象现象也可以通过矿物光学常数的测定进行研究。如闪锌矿的折射率随FeS含量的增加而增大，含FeS为0.2%时，$N=2.369$；FeS含量为28.2%时，$N=2.47$。许多类质同像混晶矿物系列都已测出各种物理性质与成分间关系的成套资料，供实际工作中查阅。

据栾世伟等研究，小秦岭金矿床Au在黄铁矿和闪锌矿中主要以超显微包体形式存在。因$r_{Au^+}=1.37$Å，与Fe^{2+}、Zn^{2+}半径相差较大，黄铁矿和闪锌矿均为紧密堆积构造不利于

表 2.10 元素存在形式常用研究方法

存在形式	矿物学法	X光衍射	电子探针	放射照像	偏提取	电渗析	包裹体研究	透射电子显微镜
独立矿物	○	○	○	○	○			○
类质同象	○	○	○	○	○			○
超微混入物	○		○	○	○			○
吸附态				○	○	○		
有机质结合			○		○			○
残余液相					○	○	○	

Au在其中类质同象进入，因此Au赋存在晶面边缘，矿物间隙，以及晶隙和裂隙中，Au可能呈直到原子状态的微细分散状存在。同时在磁黄铁矿、方铅矿和黄铜矿中，由于矿物晶格比较松驰，Pb、Cu离子半径较大，相对较有利于金在其中类质同象。因此金在这些矿物中除呈显微包体外，还有一部分进入晶格。这在晶胞参数的测定结果有所显示，如表2.11。表中含金的黄铁矿和闪锌矿的a_0比不含金的小或相近；而含金的磁黄铁矿、方铅矿和黄铜矿的晶胞参数均较不含金者稍大。证明了类质同象和超显微包体两种存在形式对晶胞参数的影响不同。

表 2.11 小秦岭金矿含金和不含金硫化物晶胞参数对比

矿　物	矿物含金(Å)	不含金(Å)
黄铁矿	$a_0=5.4150—5.4237$	$a_0=5.417$
磁黄铁矿	$a_0=11.8788$, $b_0=6.8085$ $C_0=22.7674$	$a_0=11.880$, $b_0=6.825$ $C_0=22.738$
方铅矿	$a_0=5.9390$	$a_0=5.9310$
闪锌矿	$a_0=5.4030—5.4170$	$a_0=5.4210$
黄铜矿	$a_0=5.2940$, $C_0=10.4091$	$a_0=5.280$, $C_0=10.409$

2. 电子探针的应用　电子探针是一种大型自动化的微区研究设备，由电子显微镜和X—萤光光谱两种主要部件联合使用。因此能同时进行图像和矿物成分的测定。探针的探测微区直径为0.001mm。因此分辨率高，有可能在不破坏矿物原始结构的条件下测定微区范围内元素含量及其空间变化。特别适用于研究元素的赋存状态。主要功能如下：

1）研究细小颗粒矿物的成分、结构构造、光性、晶体构造特征。一般电子探针的放大倍数可达十万倍，按微区直径为1—2μm，可以分辨直径为0.001mm的矿物颗粒。对微粒矿物化学成分的测定可以部分代替单矿物分选。

2）应用探针扫描法测定切片或视域范围内的精细地球化学剖面，研究元素在各种矿物、矿物的不同世代、环带、以及颗粒内部成分变化。有助于查明成岩、成矿过程中的化学反应、体系平衡的移动，以及元素的行为性质和固结形式等。

3）应用电子背散射图象研究元素的空间分布，确定元素在样品中的结合关系，赋存

状态。

4）研究矿物的化学键性质和离子的价态：化合物的键性和离子的价态反映在电子探针谱线波长的移动及谱峰形状的改变，通过同已知标准样品对比可以定量测定。

3．偏提取法　也称浸滤法、溶出法、物相分析等，是一种部分分解实验。通过选择合适的溶剂，只溶解样品中的某些组分，而保留其余不溶相，使之分离。偏提取法处理用于分离那些具不同牢固程度的结合形式特别有效；呈超显微非结构混入物形式存在的元素，颗粒虽细但具有独立的化学性质，应用偏提取处理，容易与其它相分离。偏提取法也是一种模拟自然作用实验。大部分层控矿床、变质矿床，以及各种后生、表生矿床的成矿组分可以通过自然水溶液从岩石中淋取呈分散状态的元素获得，通过活化迁移再沉淀富集。研究中通过变换溶剂的性质、成分、浓度、温度、处理时间等条件实验探讨成矿和运矿机制。偏提取法在勘查地球化学中得到了广泛而成功的运用。在化探找矿中熟知的冷提取法、部分热解法、以及分步流程分析等，可以起到强化异常、排除干扰，准确追索矿体的效果。其基本原理都在于应用指示元素不同赋存形式的成因差别，直接应用与成矿作用有关的部分圈定异常，从而大大地提高找矿效果。

偏提取法实验设计的原则是选择一种溶剂只能溶解一种成分，而不影响其它部分。含有多种存在形式的样品则应设计分步提取的方案。进行一系列的条件试验以找出最大分离方案，包括：溶剂浓度，加入络合剂或缓冲剂，pH、T、处理时间、次数等。

以下举例说明元素赋存状态的研究方法：

（1）花岗岩中铀的存在形式研究　杜乐天（1982）在研究花岗岩型铀矿床的铀源问题时指出，全岩铀的总含量包括很多种存在形式，而各种形式铀的活动性不同；成矿的铀源条件取决于活性铀的含量。作者应用了岩石光薄片的α液体核乳胶放射性照像法、电子探针、浸滤等方法在产铀花岗岩中发现了晶质铀矿颗粒、分散铀、裂隙铀、吸附铀、造岩及付矿物中的类质同象铀等。并区分为活性铀和惰性铀，如表2.12。由表可见，造岩矿物和付矿物中都同时存在活性铀和惰性铀；同时指出晶质铀矿和各种活性铀主要是花岗岩自变质作用产物。图2.17示花岗岩中裂隙铀的α裂变径迹显微照像，在矿物颗粒中还可见分散铀的径迹。

花岗岩中的活性铀用0.05NHCl加热浸滤1—3h处理法，U被浸出50—80%。图2.18实验在60分钟已接近饱和限，浸出铀包括晶质铀矿颗粒、分散铀（超显微包体）吸附铀及裂隙铀等。

表 2.12　花岗岩中活性铀、惰性铀分类

（据杜乐天，1982）

矿　物	活性铀	惰性铀
1．石英、斜长石、钾长石	分散铀，裂隙铀	含于显微付矿物包裹体中的铀
2．黑云母、绿泥石、白云母	自变质产物的吸附铀、分散铀	含于显微付矿物包裹体中的铀
3．副矿物	晶粒浊化区的吸附铀	透明区的类质同像铀
4．铀独立矿物	晶质铀矿显微包体	钍石、铀钍石、钛铌钽酸盐
5．	切穿不同矿物的裂隙铀	

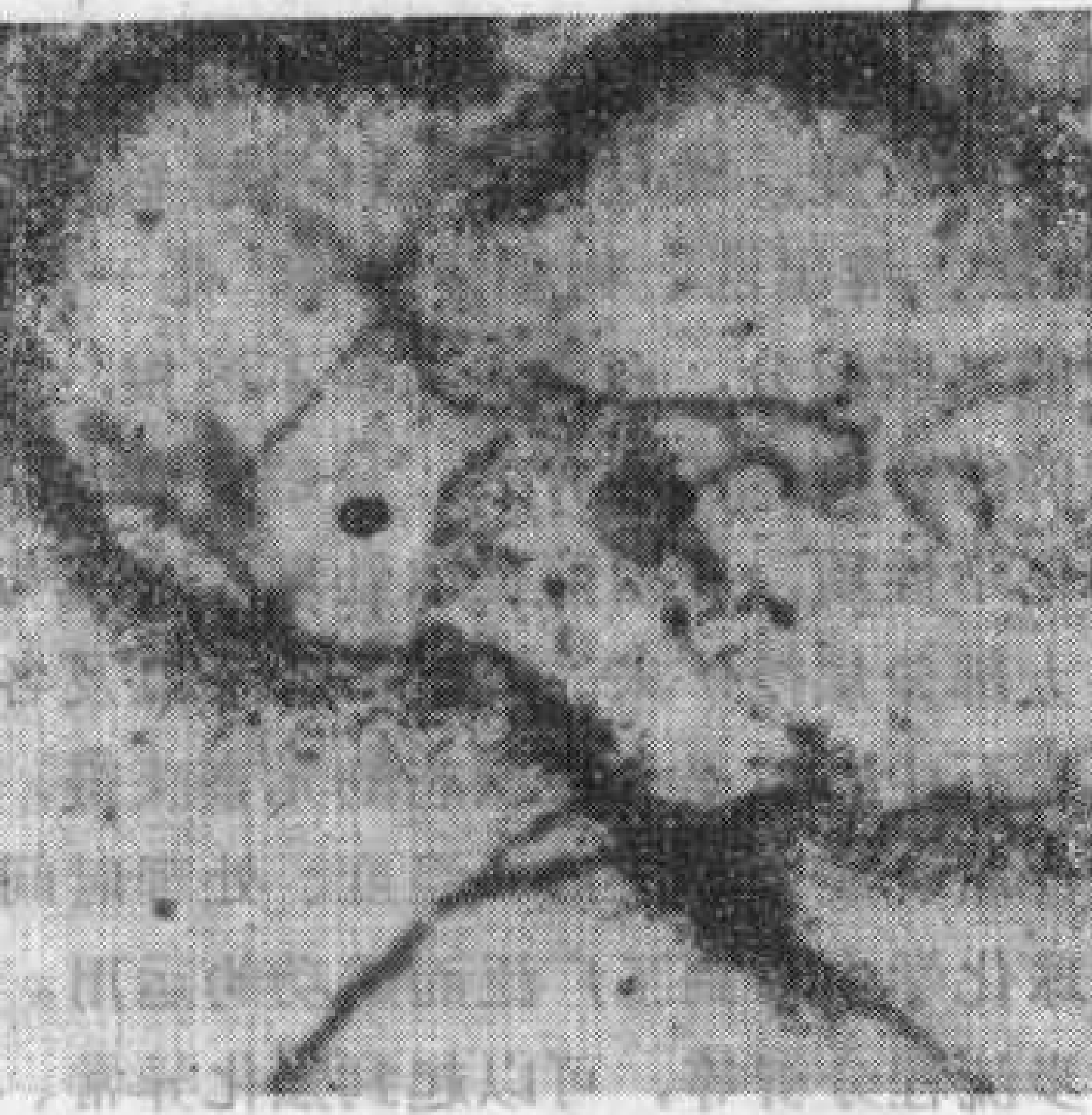


图 2.17 花岗岩中裂隙铀的α裂变径迹显微照像

（据杜乐天）

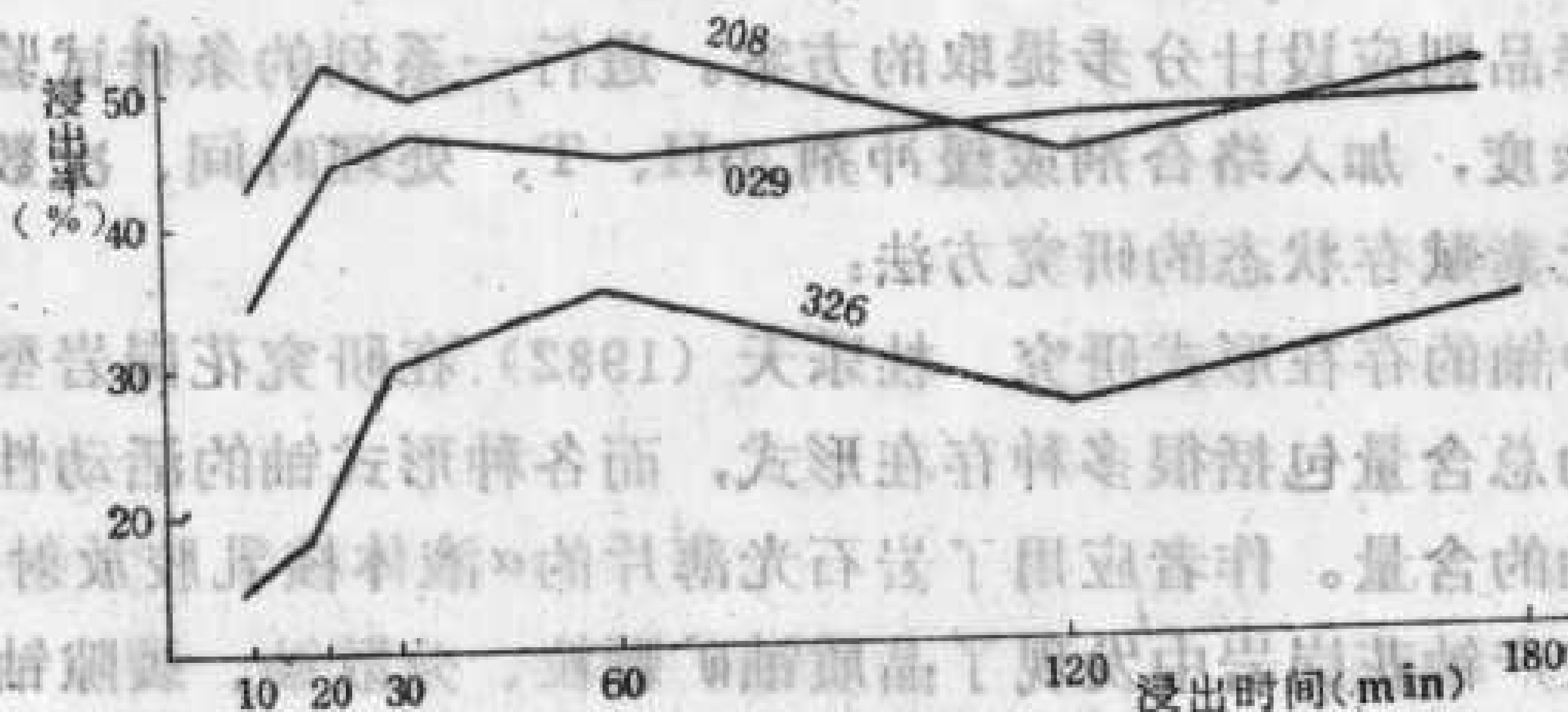


图 2.18 花岗岩中活性铀浸滤实验

（据杜乐天，1964）

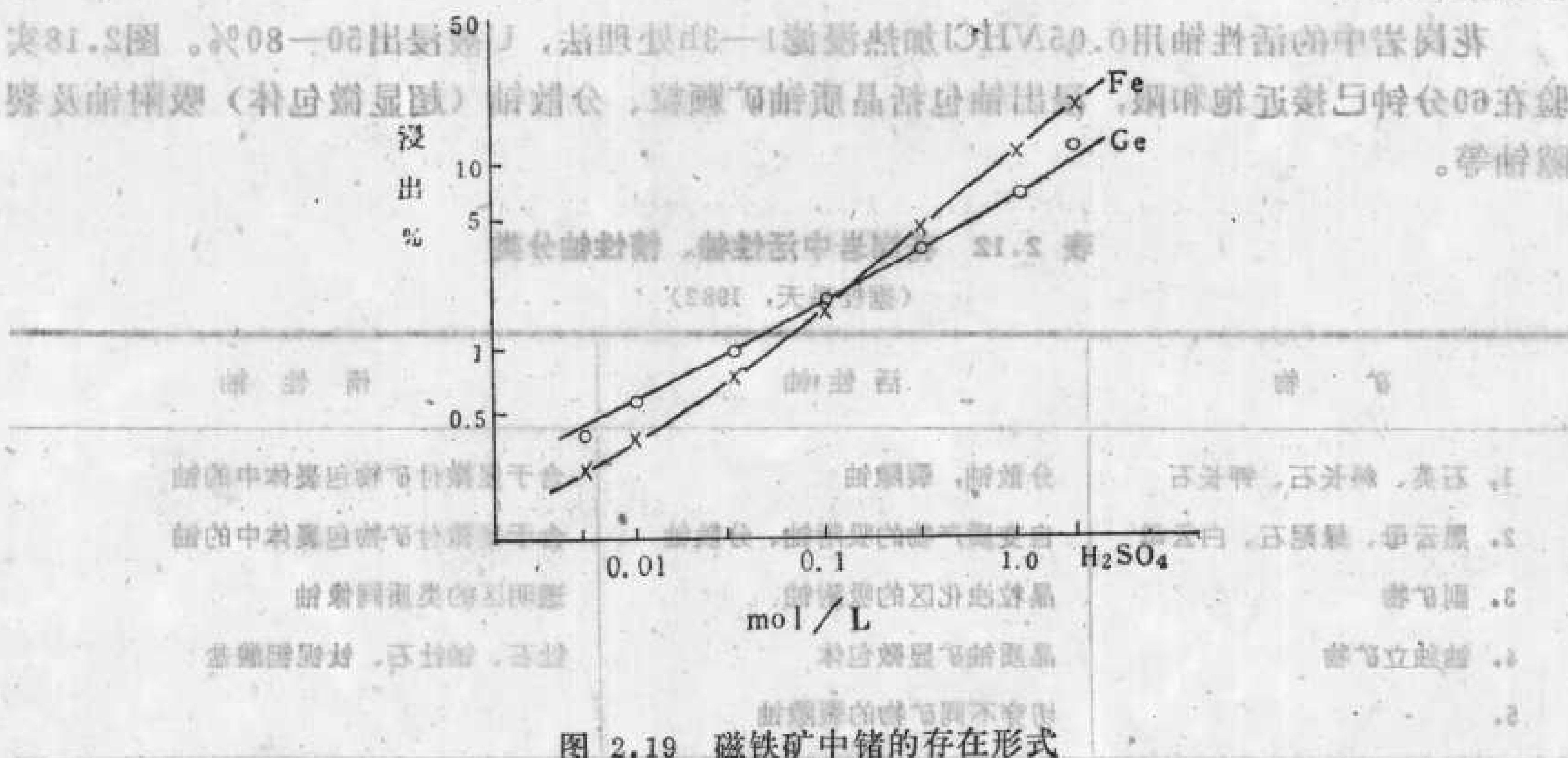


图 2.19 磁铁矿中锗的存在形式

（2）磁铁矿中Ge的赋存形式研究：一些浅变质成因磁铁矿矿石含Ge达100ppm。为查明Ge在磁铁矿中的赋存形式，取经研磨的磁铁矿样品用不同浓度的H_2SO_4处理30min。分析浸滤液中的Fe和Ge，作图，如图2.19。磁铁矿在稀冷硫酸中缓慢溶解，系列实验结果证明，随H_2SO_4浓度的增高溶解的铁量不断增多。与此同时Ge的溶出量也有平行增高趋势，二者总体上是平行增长的。实验证明，随着磁铁矿晶格的被破坏Ge与Fe平行被释放出来，表明Ge是以类质同象形式置换Fe^{3+}赋存于磁铁矿中。

主 要 参 考 文 献

〔2.1〕 潘兆橹主编，1985，《结晶学及矿物学》，地质出版社。

〔2.2〕 贵阳地球化学研究所编译，1978，《简明地球化学手册》，科学出版社。

〔2.3〕 王裕先，1985，《矿物物理学》，地质出版社。

〔2.4〕 陈丰，1980，矿物物理学的理论和研究方法，《70年代地质地球化学进展》，贵州人民出版社。

〔2.5〕 杜乐天，1982，我国花岗岩铀矿的主要地质规律及成矿模式，《花岗岩型铀矿文集》，原子能出版社。

〔2.6〕 胡受奚，1984，元素的地球化学分类及其在矿床学中的应用，《矿床学参考书》，地质出版社。

〔2.7〕 张祖还等，1984，《铀地球化学》，原子能出版社。

〔2.8〕 马尔福宁，1984，《矿物物理学导论》，地质出版社。

〔2.9〕 R.G.伯恩斯，1977，《晶体场理论的矿物学应用》，科学出版社。

〔2.10〕 松井义人　坂田昇平，1983，《岩石及矿物的地球化学》，地质出版社。

〔2.11〕 勒斯勒，朗格，1972，《地球化学表》，中译本，科学出版社，1985。

〔2.12〕 Fairbridge, R. W. (edit), 1972, The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences. Dowden, Hutchinson & Rosss, Inc.

〔2.13〕 Ahrens, L. H., 1952, The use of ionization potentials. I. Ionic radii of the elements. Geochim. Cosmochim. Acta. V. 2. 155—169.

〔2.14〕 Whittaker, E. J. W. and Muntus, R., 1966, Ionic radii for use in geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta. 34. 945—956.

〔2.15〕 Shanon, R. D., and Prewitt, C. T., 1969, Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Cryst. B. 25. 925—946.

〔2.16〕 Shanon, R. D., 1976, Revised effective ionic radii and systamatic steedy of interatomic distance in halids and chalcogeneides. Acta Crystallogr. 32A. 751—767.

〔2.17〕 Charles, T. Prewitt, 1985, Crystal chemistry: Past, present and future. The American Mineralogist. Vol. 7, N. 5 and 6.

〔2.19〕 Vaughan, D. J. and Craig, J. R., 1978, Mineral Chemistry of Metal Sulfides. Cambridge Univ. Press.

〔2.19〕 Pauling, L., 1960, The Nature of the Chemical Bonding. 3rd edns. Cornell Univ. Press.

〔2.20〕 Бокий, Г. Б., 1971, Кристаллохимия. «Наука» Москва.

〔2.21〕 Победимская, Е. А. и Белов, Н. В., 1966, Кристаллохимические особенности сульфидов и халькогенидов. Геохимия. И. 2.

〔2.22〕 Войткевич, Г. В. и др., 1970, Краткий справочник по геохимии.

〔2.23〕 Маракущев, А. А., (ответ. ред.) 1982, Кислотноосновные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов Изд. «Наука». Москва.

〔2.24〕 Хаиретдинов, И. А., 1982, Основы геоэлектрохимии литогенеза и гидротермальных процессов. Изд. «Наука», Москва.

第三章　元素的地球化学迁移

各种地质作用都可以看成是巨大的物质一动力体系，它们发生于一定的物理化学环境，作用中发生大规模的物质运动，并包含能量的转化和释放，最终形成反映作用特征的地质体。从地球化学观点研究地质作用，通常分别考查元素在过程中的活动特性；每一种元素都从不同的侧面记录着地质作用，这样犹如把复杂的地质作用分解，以更深入的认识其机制。

元素在地质作用中的这种活动行为称为元素的地球化学迁移。元素的迁移不但发生在大规模的宏观地质作用中，同时也发生在微观的肉眼难以察觉的地质变化中，如地质体遭受后期热液改造，使某些元素加富或贫化，以及矿物同位素组成的再平衡等。这类微观地质现象只能通过地球化学研究来进行观察。总之，元素的地球化学迁移寓于地质作用中，元素的迁移记录着地质作用的条件。

3.1　元素迁移的化学模型

3.1.1　地球化学迁移的一般概念

1．元素迁移作用实例　地壳中元素的赋存状态受环境物理化学条件制约。地质作用中形成的矿物和岩石，当环境物理化学条件改变，则成为不稳定的，自动发生变化与环境达成新的平衡；在这一过程中元素原来的结合方式解体，重新组合和分配，如果在转变的过程中形成活动态还将发生空间上的位移。元素从一种赋存状态转变为另一种赋存状态，并经常伴随元素组合和分布上的变化以及空间的位移的作用称为地球化学迁移。

一个完整的迁移过程包括元素的活化、搬运和沉淀三个环节。由于化学机制引起的元素转移的一个主要特点是有流体相参加（纯物理因素引起的元素状态的变化，如矿物多形转变也属于迁移作用范围），按地质上有重要意义的流体介质划分又可分为气相迁移、水溶液相迁移、熔融体迁移及生物迁移等。

例如，巴尔苏科夫（В. Л. Борсуков, 1968）对苏联锡石—石英脉型及锡石—硫化物型热液矿床的地球化学研究：

1）花岗岩中Sn的活化　两类锡矿床都与花岗岩类密切有关，含矿花岗岩中的Sn含量高出Sn在酸性岩中的克拉克值4—5倍，达16—30ppm，常见为18—20ppm；而不含矿的花岗岩含锡量为3—5ppm。花岗岩中锡的存在形式：80—100％的Sn集中于黑云母中，石英、长石实际上不含锡。锡在黑云母中的含量相当均匀，变化于80—400ppm。显微镜下观察黑云母中未发现锡石的颗粒；将黑云母单矿物研细到200—300目，用碘甲烷提取，离心机分离，经分析证明，处理前后的黑云母Sn的含量未有变化，从而证明了锡是以类质同象形式进入黑云母晶格，而不是独立的微细颗粒的锡石，按：$Li^{+}+Sn^{4+}\longrightarrow Mg^{2+}+Fe^{3+}$置换。

在锡石—石英脉发育地段，花岗岩遭受强烈的岩浆期后自变质作用，主要为长石的钠

长石化和黑云母的白云母化。蚀变后的二云母花岗岩含Sn为12ppm，大大低于未受自变质作用的黑云母花岗岩（平均27ppm）。白云母Sn含量也低于黑云母。对白云母的细粉末作离心分离试验时，证明其中含有少量微细颗粒锡石。事实证明，在白云母化过程中含于黑云母中的锡被从晶格中活化，一部分形成锡石颗粒保留于白云母矿物微裂隙中，另一部分则被溶液带走。巴尔苏科夫认为，黑云母的白云母化实质是三价离子Al^{3+}和Fe^{3+}代替六次配位的Mg^{2+}和Fe^{2+}，交代作用的同时Sn被排出晶格。锡在白云母化过程中被带出导致了锡石-石英矿脉下部花岗岩中锡的负异常，如图3.1所示。花岗岩中大量的Sn被浸滤带出，进入蚀变溶液，据计算每立方米的白云母化花岗岩大约带出10—60gSn，这便是形成锡石-石英脉的Sn的来源。

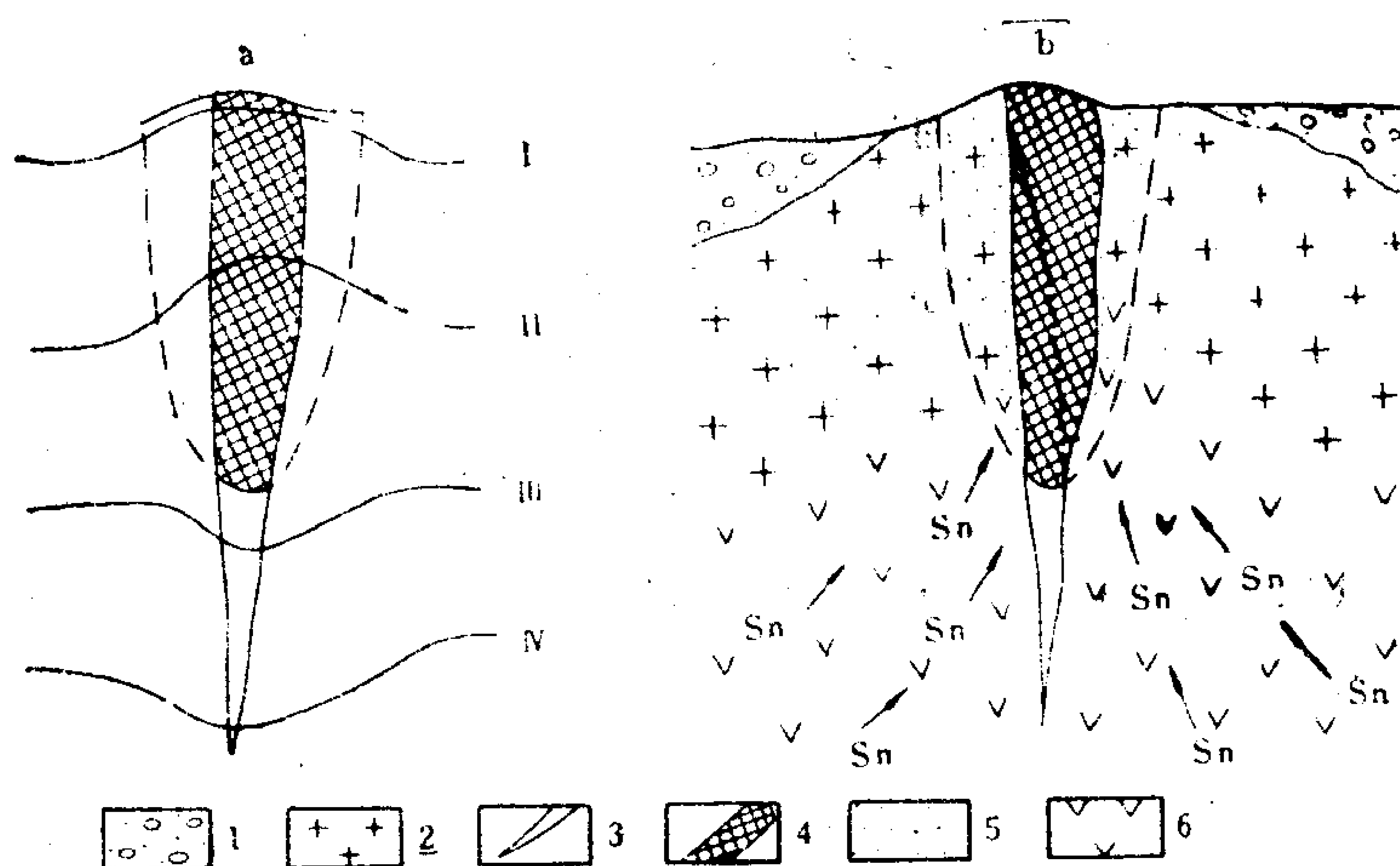


图 3.1 苏联某锡石-石英脉型矿床不同标高锡的含量曲线（a），及垂直分带示意图（b）。
I—IV矿体不同部位Sn含量曲线；
1—第四系复盖层；2—黑云母花岗岩；3—石英脉；4—锡矿体；5—云英岩化带；6—钠长石化、白云母化花岗岩（据巴尔苏科夫，1968）

2）锡石-石英脉型矿床分带结构：如图3.1(b)上部含矿带在脉的两旁对称地发育云英岩化，向外很短距离内就过渡到未变质的黑云母花岗岩。在脉旁云英岩中出现锡石、萤石及黄玉。向下云英岩蚀变带的厚度收缩，但是钠长石化和白云母化带的厚度增大。Sn伴随这种分带而分布：在上部带中，Sn在脉旁云英岩中的含量为30—207ppm，远离脉壁逐步下降；在中下部带中，Sn在脉旁有个狭窄的迁出带；在最下面带中，出现Sn的强烈迁出的带，即负异常带，见图3.1(a)。在综合分析上述资料的基础上，巴尔苏科夫认为，在富集Sn方面起主要作用的是岩浆期后自变质作用。

3）Sn的搬运和沉淀　深部花岗岩的钠长石化和白云母化表明自变质溶液早期是富Na的并具碱性；锡石-石英脉以及云英岩中的萤石（CaF_2）、黄玉（$Al_2[SiO_4](F,OH)_2$）等反映了氟对锡的搬运作用。F的活动以及云英岩化作用中的Ca、Mg、K等的淋滤表明在锡石沉淀时，热液的pH值已有所下降。

根据矿物的气液包裹体的化学成分测定结果，锡石沉淀时热液含有大量的F和Na、K、Ca、Cl、HCO_3^-等成分（含F^-达2.85g/l）。均一法测得锡石形成的温度为250—300℃，而溶液的pH值为<6—8.3。

为了证实F对Sn的搬运作用，及可能的F-Sn络合物的化学性质，巴尔苏科夫进行了成矿过程模拟实验。配制了与气液包裹体成分相近的实验溶液，在含氟的钠—钾—氯化物溶液中，当温度达300℃，压力为500×10^5Pa及pH＝7—10的范围内，在同时存在重碳酸离子、硼酸离子和二氧化硅的情况下，锡形成稳定的$[Sn(F_{6-x},OH_x)]^{2-}$型氟—氢氧络离子。式中x值取决于溶液的pH值，它随pH值的增长而增大，同时还证明当pH值下降到7.5—8.0时，络离子水解，Sn则呈锡石析出，同时形成HF。实验所得$Na_2[Sn(F_{6-x},\ OH)]$络合物的形成、稳定和分解的条件同分析矿床形成过程的物理化学条件基本吻合。过程中成矿溶液由碱性逐渐中和，络合物分解释放出来的HF与其他组分作用形成含氟矿物。

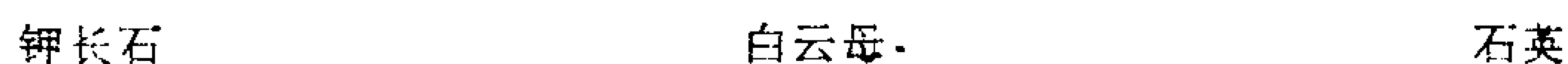
4）锡成矿模型：巴尔苏科夫提出，富Na和F的碱性岩浆期后溶液由深部沿裂隙向上运移，使花岗岩发生自变质作用，长石钠长石化，黑云母白云母化，黑云母晶格中的Sn被活化。Sn进入溶液形成$Na_2[Sn(F_{6-x},\ OH_x)]$络合物向上迁移，此时溶液具碱性，络合物是稳定的。黑云母被白云母交代的同时释放出了Fe^{2+}和Mg^+，它们与溶液中的B、SiO_2、As、S结合形成电气石和毒砂。

含有$Na_2[Sn(F_{6-x},\ OH_x)]$的溶液继续上升，经钠长石化，溶液中Na的浓度降低，溶液pH值下降。当溶液变为弱碱性至中性时，氟锡络合物变得不稳定，通过高温水解作用形成锡石和游离HF：

$$Na_2[Sn(F_{6-x},\ OH_x)] \rightleftharpoons SnO_2\downarrow + 2HaF + 2HF \qquad (3.1)$$

这将引起热液的迅速酸化，酸性溶液作用于上部花岗岩，导致碱金属的淋滤带出形成云英岩：

$$3K[AlSi_3O_8] + 2HF \rightleftharpoons KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 2KF + 6SiO_2 \qquad (3.2)$$


钾长石　　　　白云母　　　　石英



$$2K[AlSi_3O_8] + 4HF \rightleftharpoons Al_2[SiO_4]F_2 + 5SiO_2 + 2KF + H_2O \qquad (3.3)$$


钾长石　　　　黄玉　　　　石英

HF与围岩的Ca作用而形成萤石。

这样，巴尔苏科夫系统地说明了Sn在深部带出和在上部的集中，解释了矿脉及蚀变的垂直分带，各带的矿物组合及Sn在矿脉两侧的分配。

2．研究元素迁移机制的三个层次　贝尔纳（R. A. Berner, 1980）在研究沉积成岩作用中提出认识早期成岩作用化学机制的“三个层次”：

第一层次：对实际沉积物剖面进行详细观察和测定，综合导出化学反应方程。以硫酸盐还原为硫化氢为例：沿沉积物剖面随深度SO_4^{2-}浓度下降，H_2S浓度增高，H_2S浓度与剖面中有机质含量成正比；由此导出化学反应方程：



$$2CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^- \qquad (3.4)$$

式中CH_2O为组成有机质主要成分的碳水化合物分子式。反应式定性地说明SO_4^{2-}还原为H_2S同时，有机质氧化为CO_2，溶解于水形成HCO_3^-，有机质是还原剂。

第二层次：根据热力学计算和实验对反应的条件、方向和限度进行定量的估计，如经实验证明反应（3.4）必须有细菌参加，细菌是反应的催化剂。同时根据反应自由能的计算得出反应在有溶解氧的条件下不能进行的结论（详见第六章）。

第三层次：建立在体系中各有关反应的速率关系基础上的定量描述和予测：贝尔纳根据成岩作用基本公式推导出硫酸盐反应速率及其与沉积物各种深度上硫酸盐浓度和新陈代

谢有机物的浓度关系，以及沉积速率等多方面因素与硫酸盐反应速率之间的方程式：

$$D_s\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}-\omega\frac{\partial c}{\partial x}-LFKG=0\text{（硫酸盐）}\tag{3.5}$$

$$-\omega\frac{\partial G}{\partial x}-KG=0\text{（有机物质）}\tag{3.6}$$

式中c为溶解硫酸盐的浓度；D_s为扩散系数；G为可代谢的有机碳的浓度（每单位固相物质的摩尔数）；K为硫酸盐还原反应速率常数；L化学计量系数(每一摩尔有机碳氧化为CO_2，被还原的硫酸盐的摩尔数，通常为$\frac{1}{2}$)；ω为沉降速率。$F=\left(\frac{1-\phi}{\phi}\right)\bar{e}_s$，$\phi$—为孔隙度。

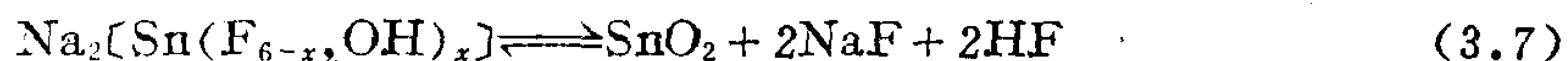
给定或实测上式中的各参数，求解方程即可计算出沉积物剖面各深度（x）上单位时间内生成H_2S的量，以及可能形成的黄铁矿的含量。

贝尔纳提出的研究成岩作用的“三个层次”代表了现代地球化学研究元素迁移的三个深度：（1）建立作用的基本化学模型，并给予定性解释；（2）定量计算反应发生的热力学控制条件及过程进行的方向和限度，并进行地质因素的分析；（3）应用动力学原理，综合考虑作用地质环境因素以及有关反应速率和物质输运机制的制约关系，推导出在不同深度上反应产物单位时间内生成量的数学模型。

3.1.2 元素迁移的化学模型

由上例可见，元素的迁移过程常常包含几个环节、几种作用机制，它们之间是互相制约的，每一个环节的作用机制都可以用代表性化学反应来表述：如锡矿床形成中Sn的活化机制是花岗岩中黑云母的白云母化，其反应方程为：

含Sn黑云母$+K^+\longrightarrow$白云母$+Sn^{4+}+(Mg, Fe)^{2+}$；Sn^{4+}在含矿溶液中络合迁移及水解沉淀可以下式表示：



$$Na_2[Sn(F_{6-x},OH)_x]\rightleftharpoons SnO_2+2NaF+2HF\tag{3.7}$$

两个反应方程概略地说明了Sn从活化到迁移沉淀的基本化学过程及其所反映的地质因素，可以称为元素迁移的化学模型。元素迁移的化学模型虽然只定性（或半定量）地说明迁移的性质，但是最基本的作用机制，是进一步深入研究的必要的前提。

元素迁移化学模型的研究方法可归结如下：

1）观察元素迁移的方法：

① 确定元素发生迁移首先应测定元素在空间、时间和不同成因介质中含量的变化，如图3.1(a)中Sn在深部围岩中的负异常说明Sn被活化带出。还可以计算一定体积内元素带出带入的总量。对常量元素可采用岩石化学计算法或矿物含量计算法估计元素的带出和带入量。

② 观察元素赋存状态的变化　包括岩石和矿石中矿物组合的变化：如上例花岗岩中长石的钠长石化、黑云母的白云母化，云英岩带中的石英、白云母、萤石、黄玉组合及矿脉下部的石英、钠长石组合的更替，说明元素迁移作用的结果。花岗岩黑云母中的类质同像形式的Sn和白云母化以后其中微粒锡石的赋存形式证明Sn经过了重新组合。

③ 作用物理化学条件的测算　在一些地球化学作用中有可能直接观察或推算，如包体测温、测压、盐度及成分的测定；在空间上条件的变化可以从构造裂隙的分布、各种地质地球化学界面的对比，如内外接触带、海水-沉积物界面、氧化-还原界面、地层中不同

岩性间的界面等都是物理化学条件变化地段。

2）根据观察资料建立化学反应方程　根据地质事实列出反映作用化学机制的反应方程式，包括广泛的元素物理化学状态的变化，如矿物的多形转变、同位素的交换反应等。在地质作用产物中，当时存在的作用剂或流体相经常是不被保留的（除一部分包裹体外），现在能观察到的只是固相形成物，如果还保存部分未变化前的地质体，如交代残留体，则可以首先列出反应前后的固相化合物构成的方程式，然后加入流体相（作用剂）配平方程可以得到完整的化学式。在观察不到残留体的情况下，可以根据矿物产出的一般成因和本研究区的地质环境特征建立化学反应方程。对于一个地质体如一条矿脉几种矿物构成一个组合或有几个化学反应同时发生，则应选择主要的有代表性或有控制意义的反应进行研究。

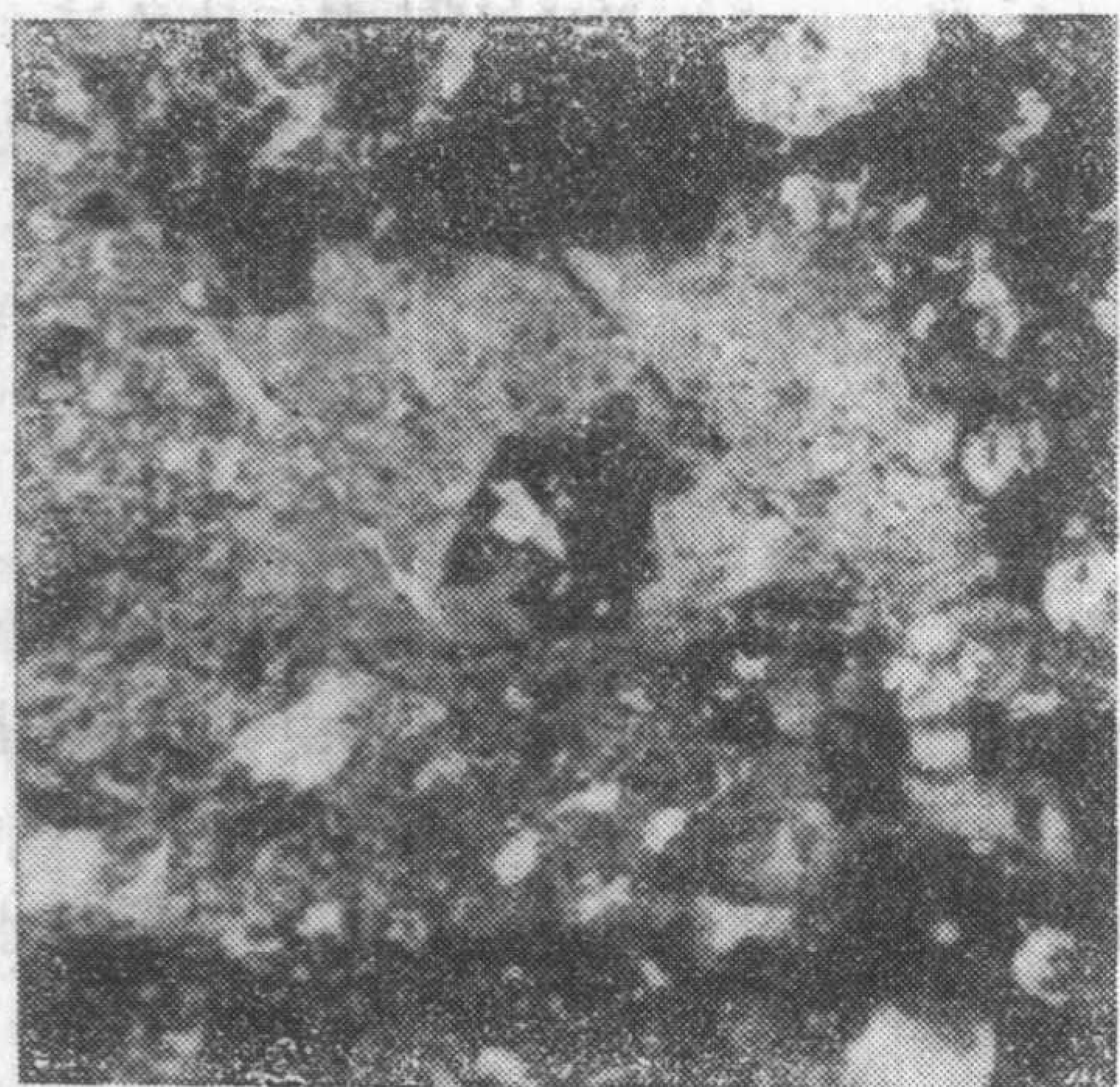
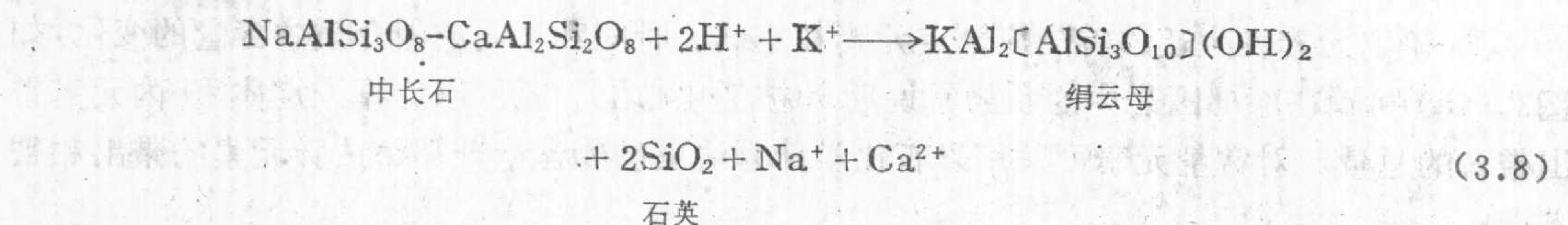


图 3.2　白乃庙斑岩铜矿花岗闪长斑岩中绢云母交代斜长石60×



图 3.3　甲生盘层控Pb-Zn硫铁矿床纹层状黄铁矿，照片中黑色为富有机质条带，25×

图3.2示内蒙古白乃庙斑岩铜钼矿床蚀变花岗闪长斑岩显微照片，肉眼观察和薄片研究中都能见到斜长石被绢云母交代的现象，这种蚀变现象在石英绢云母化带有代表性，根据交代关系建立反应方程如下：



$$\underset{\text{中长石}}{NaAlSi_3O_8\text{-}CaAl_2Si_2O_8} + 2H^+ + K^+ \longrightarrow \underset{\text{绢云母}}{KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2}$$

$$+ \underset{\text{石英}}{2SiO_2} + Na^+ + Ca^{2+} \qquad (3.8)$$

式（3.8）表示中长石蚀变为绢云母，为实现这样的转变所必需的流体相和产物流体相通过配平方程式求得。由式可见，绢云母化作用是一种水解反应，作用中需有 H^+和K^+的带入并结合到绢云母中去，同时释放出Na^+和Ca^{2+}离子，被残余热液带出，同时析出SiO_2（石英）。从反应方程中还可以看出长石绢云母化是在较酸性环境中发生的；提高体系的$[H^+]$使反应向右进行。而反应结果体系酸度降低，溶液向偏碱性转化。

图3.3示甲生盘层控铅锌矿床纹层状黄铁矿光片显微照相：细微颗粒黄铁矿与粘土质沉积物呈纹层状构造，黑色条带为有机碳富集层。从照片的现象对照矿区地质环境可以分

析出黄铁矿具沉积成因。根据地球化学资料，含矿层中黄铁矿和铅锌硫化物的品位与有机碳成正相关关系。因此，由硫化物形成条件可以推断，沉淀黄铁矿所需要的 S^{2-} 为有机质还原海水SO_4^{2-}的产物，根据贝尔纳（1980）等反应方程为：



$$2CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^- \quad (3.9)$$

H_2S与Fe^{2+}及Zn^{2+}、Pb^{2+}等离子化合形成黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿和方铅矿，而HCO_3^-活度的增高导致在含矿层中普遍发育的碳酸盐沉积。

3）根据理论相图分析作用的物理化学控制因素和地质条件　目前，地球化学对大量的自然化学反应已进行了较多的理论和实验研究，集累了一批实验或计算的相图、曲线及参数。引证这些成果与研究区对比，对反应发生的条件、反应前后体系性质的变化方向以及共生反应的相互关系进行定性或半定量的分析。

以长石绢云母化反应为例，赫姆利（Hemly，1964）已对包括反应（3.8）的体系进行了实验研究，并编制成T-n_{KCl}/n_{HCl}相图，图7.19。分析相图可以了解到400℃时长石变为绢云母反应要求$n_{KCl}/n_{HCl} \approx 10^3$，绢云母在该比值为$10^3$—$10^2$范围内稳定，而在低温（200℃）时，绢云母的稳定范围为10^5—10^3。因此长石的绢云母化受体系的T、n_{K^+}和n_{H^+}三因素控制。如已测知成矿温度，可以由相图估计n_{KCl}/n_{HCl}值；如由包体成分研究得到成矿溶液$[K^+]$，则可根据相图估计$[H^+]$。此外，根据长石的不一致溶解理论可以推测，绢云母化反应证明成矿作用发生在中低温（$T<400$℃）和低压条件，因为在高温（>550—600℃）和高压（>800—1000×10^5Pa）条件下，H_2O的活度降低，富K^+流体与斜长石反应将发生钾长石化而不是绢云母化。

根据理论相图还可以从研究对象的矿物组合中存在和不存在的矿物，半定量地估计作用的T、p、f_{O_2}和f_{S_2}等条件。总之，元素迁移的化学模型虽然只给出了定性的或半定量的信息但这些信息都直接依据于地质产物中观察到的事实，因此能够反映作用的总体特征，也是深入定量计算的基础。

3.2　水溶液中元素的迁移

水流体相中元素的行为具有极重要的地球化学意义；这里水是过剩组分，有控制环境性质的作用，元素与水反应表现出复杂的行为，并影响其迁移和沉淀。

3.2.1　水的性质和溶解作用

1．水的偶极性和元素的溶解性质　H_2O分子的两个H^+深陷在O原子中，近似球形，半径为1.38Å，与O^{2-}离子半径（1.40Å）接近。H-O之间属离子一共价键，共价键成分约占70%，因此水为内部结合牢固电性平衡的分子化合物，具有沸点低、易挥发等分子化合物的通性。但是H和电负性大的O形成共价键时，这种键带有很强的极性。H^+是唯一没有内电子层的离子，由于H-O键的极性，电子云偏向氧原子一侧，H^+成为带正电荷的质子，当它与另一个水分子的氧接近时，就产生一定的静电引力，称为氢键。氢键作用的结果使水分子缔合成多分子水：$(H_2O)_2$、$(H_2O)_3$，以致水分子链$(H_2O)_n$。单个水分子为偶极子。与此有关H_2O的主要物理和化学性质如下：

1）液态水极性分子之间的引力使水具有比其他分子化合物高得多的沸点（100℃）和临界温度，在很宽的温度范围内水呈液相。这使水成为非常重要的自然低密度流体相。

2）液态水的偶极分子互相连接成水分子群或链，水具局部有序性，使水为粘度小流动性大的液体。

3）由于偶极性，水具有很大的表面张力，易于吸附在矿物表面渗透入岩石中，水是矿物的浸蚀剂和反应介质。

4）偶极性使水有很高的介电常数（81），水成为各种矿物的溶剂，对离子化合物溶解能力更强。偶极子包围带电荷的质点（离子、络离子、胶体团粒等），使之保持于溶解态并被搬运。

5）由于共价性水为弱电解质，具弱电离性：



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \tag{3.10}$$

其电离常数：

$$K_w = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = 10^{-14} \tag{3.11}$$

H^+与OH^-同其他溶解物质反应，浓度发生变化，使水溶液具有特征的酸碱反应。

一种化合物处在水中，其相邻阴阳离子间的作用力减弱81倍。具离子键性的化合物及矿物大多属电解质，在水中有较高的溶解度。具有离子—共价过渡型键的矿物多属于弱电解质，在水中只有一部分电离成离子，如：



$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^- \tag{3.12}$$

电离常数：

$$K = \frac{a_{Fe^{3+}} \cdot a^3_{OH^-}}{a_{Fe(OH)_3}} = 4 \times 10^{-38} \tag{3.13}$$

这类矿物的溶解度很低，但是如果水中含有大量的H^+，反应(3.12)向右移动，使$Fe(OH)_3$溶解。因此弱碱性的弱电解质矿物可以溶解于酸性溶液中。同理具弱酸性的弱电解质矿物易溶于碱性水溶液中，如SiO_2，GeO_2，SnO_2等。具有共价键和金属键的化合物在水中的溶解度最低；可以粗略地认为化合物和矿物成键的极性愈强，其在水中的溶解度愈高。

气相物质在水中的溶解度有重要的地球化学意义。与大气接触的地表水中溶解一定量的气体，达到某种平衡，并受环境的温度、压力影响，如大气中的O_2溶于水中，反应如下：



$$O_{2(g)} \rightarrow O_{2(aq)} \text{—为水溶氧分子} \tag{3.14}$$

$$K = \frac{a_{O_2(aq)}}{a_{O_2(g)}} = \frac{a_{O_2(aq)}}{f_{O_2}} \approx \frac{a_{O_2(aq)}}{p_{O_2}} \tag{3.15}$$

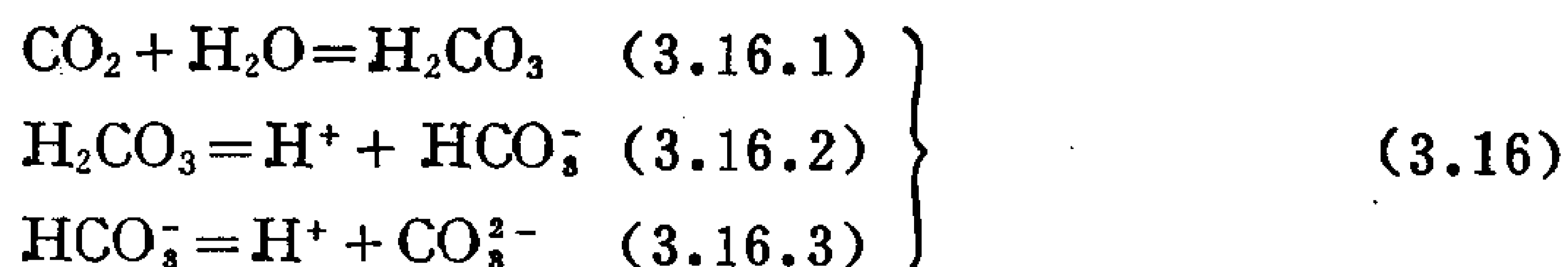
地表水中氧的溶解度与大气氧分压成正比，K是温度的函数，在25℃时，表面海水中：

$$a_{O_2(aq)} = 0.0316 = 3.16 cm^3/100gH_2O$$

$$\text{大气氧分压：} p_{O_2} = 0.21 = 21\%$$

代入得：$K = 0.0316/0.21 = 0.15$。O_2在水中溶解度低的主要原因是O_2为纯共价键的非极性分子。地深、海底等与大气隔绝的水中氧更低，造成强还原性环境。K值受温度、压力影响，T升高K值降低，p增高，K增大。如100℃时，$a_{O_2}(aq) = 0.023, K = 0.023/0.21 = 0.109$。

2．弱电解质的溶解类型—水溶液中元素的存在形式及其计算。弱电解质溶解于水中，由于多级电离反应，形成几种不同的离子形式，称为溶解类型。受溶液条件的控制，使各种类型浓度间达到平衡。如CO_2溶解于水中发生二级电离反应：



$$\left.\begin{aligned} CO_2+H_2O&=H_2CO_3 \quad (3.16.1)\\ H_2CO_3&=H^++HCO_3^- \quad (3.16.2)\\ HCO_3^-&=H^++CO_3^{2-} \quad (3.16.3)\end{aligned}\right\} \tag{3.16}$$

水的电离反应为：

$$H_2O=H^++OH^- \tag{3.17}$$

计算反应吉布斯自由能代入化学反应等温方程可以求得以上各反应的平衡常数（详见3.4.3节）：25℃时：

$$\left.\begin{aligned} K_1&=\frac{[H_2CO_3]}{PCO_2}=10^{-1.5} \quad (3.18.1)\\ K_2&=\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}=10^{-6.4} \quad (3.18.2)\\ K_3&=\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}=10^{-10.3} \quad (3.18.3)\end{aligned}\right\} \tag{3.18}$$

$$K_w=[H^+][OH^-]=10^{-14} \tag{3.19}$$

设各溶解类型的总浓度为ΣCO_2，则有：

$$n_{\Sigma CO_2}=n_{H_2CO_3}+n_{HCO_3^-}+n_{CO_3^{2-}}+n_{CO_2(aq)} \tag{3.20}$$

由（3.18）和（3.19）方程组可知，各溶解类型之间的平衡受$[H^+]$即pH值控制：

$$\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}=\frac{10^{-6.4}}{[H^+]} \tag{3.21}$$

$$\frac{[CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]}=\frac{10^{-10.3}}{[H^+]} \tag{3.22}$$

因此，当pH＝6.4时，$[HCO_3^-]=[H_2CO_3]$，

pH＝10.3时，$[CO_3^{2-}]=[HCO_3^-]$，

pH＜6.4时，$[H_2CO_3]>[HCO_3^-]$，则H_2CO_3为占优势的溶解类型；6.4＜pH＜10.3时，$[H_2CO_3]<[HCO_3^-]$，$[HCO_3^-]>[CO_3^{2-}]$，HCO_3^-为占优势的溶解类型，称为HCO_3^-的优势场。pH＞10.3时$[CO_3^{2-}]>[HCO_3^-]$，CO_3^{2-}为占优势的溶解类型，（图3.4）。

给定ΣCO_2和pH值，代入方程组（3.18，3.19，3.20），求解，可以计算各种溶解类型的浓度。

CO_2、H_2S等弱电介质分子是金属成矿元素的矿化剂。它们在水溶液中不同的溶解形式对成矿金属元素可以起到络合剂、携带剂以及沉淀剂等不同的地球化学作用；因此，矿化剂溶解类型的变化有控矿和影响环境物理化学条件的意义。

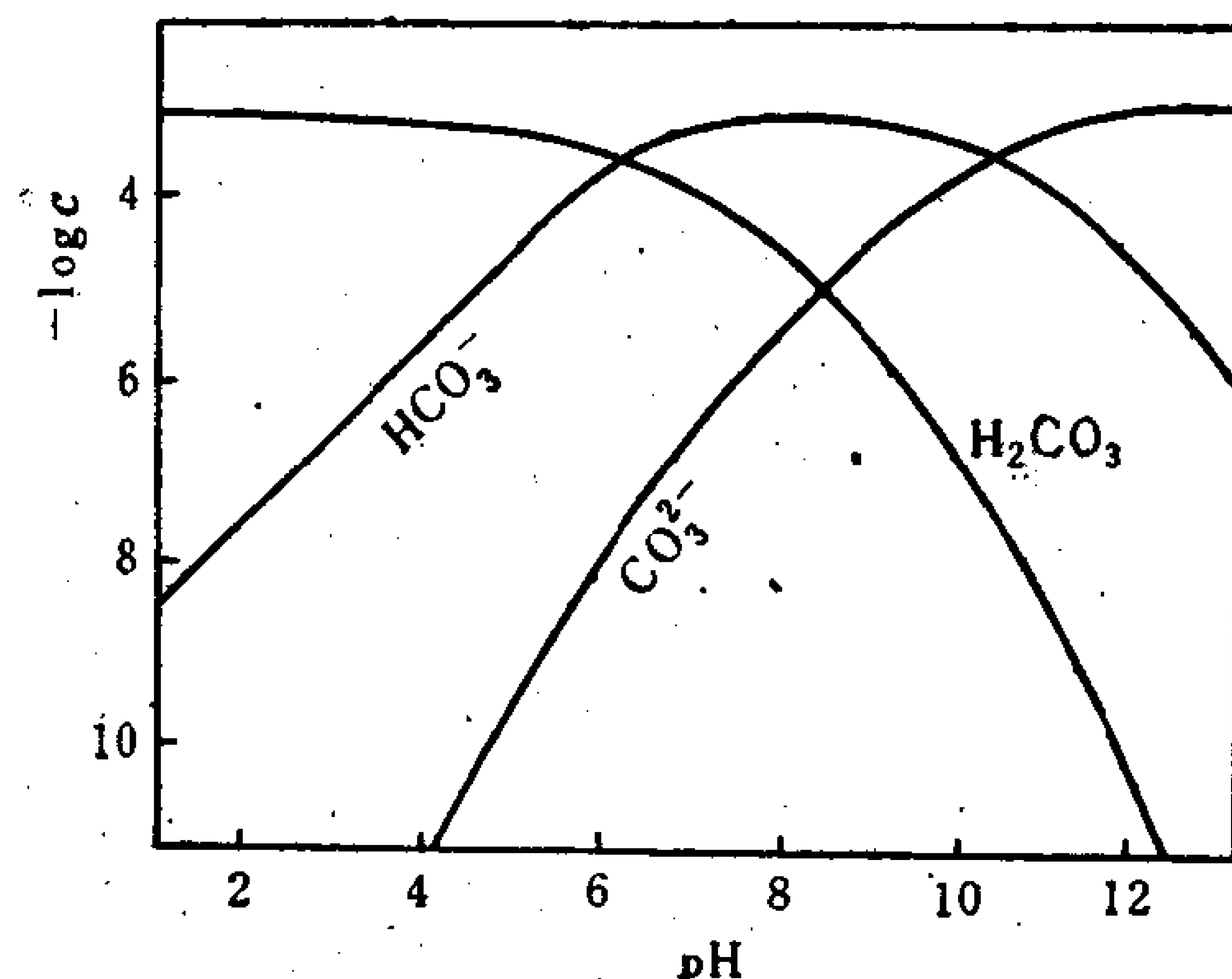


图 3.4 CO_2的溶解类型
（据饶纪龙，1979）

3.2.2 溶解沉淀平衡与交代作用

自然水溶液因溶解盐类物质，而使其性质发生变化，从而改变溶液的地球化学作用和其中离子的行为。水溶液中离子的性质与其本身的浓度有关，同时受溶液中其他离子的性质和浓度的影响。

1．溶液的离子强度　自然水溶液中溶解盐类的总量通常用矿化度表示。为了定量计算溶液的盐度及其对溶液行为的影响，热力学上用离子强度标度。

研究表明，溶液中某一离子本身浓度的增高或溶液中其他离子总浓度（盐度）的增高都能降低该离子发生化学反应的有效强度，即低于其实际浓度的作用强度。特别是在浓溶液的情况下，这种效应更为明显，称为盐效应。盐效应在地球化学中的表现为高盐度溶液溶解矿物、淋取元素的能力更强，而已溶离子发生化学反应的活性减弱。盐效应的实质是电解质溶质之间的静电引力，离子参加化学反应必须克服这种力。

在给定溶液中某离子实际表现出来反应能力的那部分浓度叫做活度（a），也称为热力学浓度。

$$a=\gamma\cdot c \tag{3.23}$$

γ为活度系数，对于理想溶液$\gamma=1, a=c$；对稀薄的非理想溶液$\gamma=$常数(服从亨利定律)。大多数天然实际溶液γ不是常数，随溶液的离子强度而变化，即$\gamma=f(I\cdot Z)$。因此，为了准确估计某离子在水溶液中的活度，必须首先求出给定溶液离子强度I，和与I有关的离子的活度系数。

离子强度的定义式为：

$$I=\frac{1}{2}(c_1\cdot Z_1^2+c_2\cdot Z_2^2+C_3\cdot Z_3^2+\cdots\cdots C_nZ_n{}^2)$$

$$=\frac{1}{2}\sum_i c_iZ_i{}^2 \tag{3.24}$$

式中：$c_i=$离子的摩尔浓度（不同溶解类型分别计算），$Z=$离子的电荷数。由式(3.24)可见，溶液的离子强度等于溶液所含所有的离子摩尔浓度乘电荷平方的总和被2除。因此，溶液的离子强度具静电力性质。

举例计算，含0.01mol，NaCl和0.01molNa_2SO_4溶液的离子强度，同一离子来自不同化合物一起计算，同一物质处于不同的溶解类型时分别计算，如下：

$$n_{Na^+}=1\times n_{NaCl}+2\times n_{Na_2SO_4}=1\times 0.01+2\times 0.01=0.03\text{mol};$$

$$n_{Cl^-}=1\times n_{NaCl}=0.01\text{mol};\quad n_{SO_4{}^{2-}}=1\times n_{Na_2SO_4}=0.01\text{mol}。$$

$$I=\frac{1}{2}(n_{Na^+}\times 1^2+n_{Cl^-}\times 1^2+n_{SO_4^{2-}}\times 2^2)$$

$$=\frac{1}{2}(0.03+0.01+0.04)=0.04$$

经计算正常海水的离子强度为0.7；美国密西西比河谷型铅锌矿床成矿溶液的离子强度（根据矿物包裹体成分计算）为4.36。

根据溶液的离子强度计算离子的活度系数。据德拜—许克尔（Debye-Hückel）方程表达的关系为：

$$\log\gamma_i=\frac{-AZ_i^2\sqrt{I}}{1+a_i^0B\sqrt{I}} \tag{3.25}$$

式中：A、B为在特定T、p条件下反映溶剂性质的常数，25℃水溶液$A=0.5085$，$B=0.3281\times 10^{-8}$；a_i^0为与离子有效直径有关的常数$a^0=2.5—11$。德拜—许克尔方程适用于$I<0.1$的溶液。对于稀溶液该方程式还可以简化：

$$\log\gamma_i = -AZ_i^2\sqrt{I} \tag{3.26}$$

由式（3.26）可见，溶液中离子活度系数γ的对数值与溶液离子强度的平方根成正比，与离子电价的平方成正比。因此，在给定的溶液中同价离子有相同的活度系数。离子的活度系数随溶液离子强度的变化，见图3.5及表3.1。

将上例计算的I值代入(3.26)式求得各离子活度系数：$\gamma_{Na^+}=\gamma_{Cl^-}=0.791$；$\gamma_{SO_4^{2-}}=0.392$。代入（3.23）求得：$a_{Na^+}=a_{Cl^-}=0.00791$；$a_{SO_4^{2-}}=0.00392$。

表 3.1　在不同离子强度的溶液中离子的活度系数

溶液离子强度	离子活度系数 γ		
	一　价	二　价	三　价
0.00	1	1	1
0.001	0.96	0.87	0.72
0.002	0.95	0.81	0.63
0.005	0.92	0.72	0.48
0.01	0.89	0.63	0.35
0.02	0.87	0.57	0.28
0.05	0.81	0.43	0.15
0.1	0.76	0.34	0.084
0.2	0.70	0.24	0.041
0.5	0.62	0.15	0.014

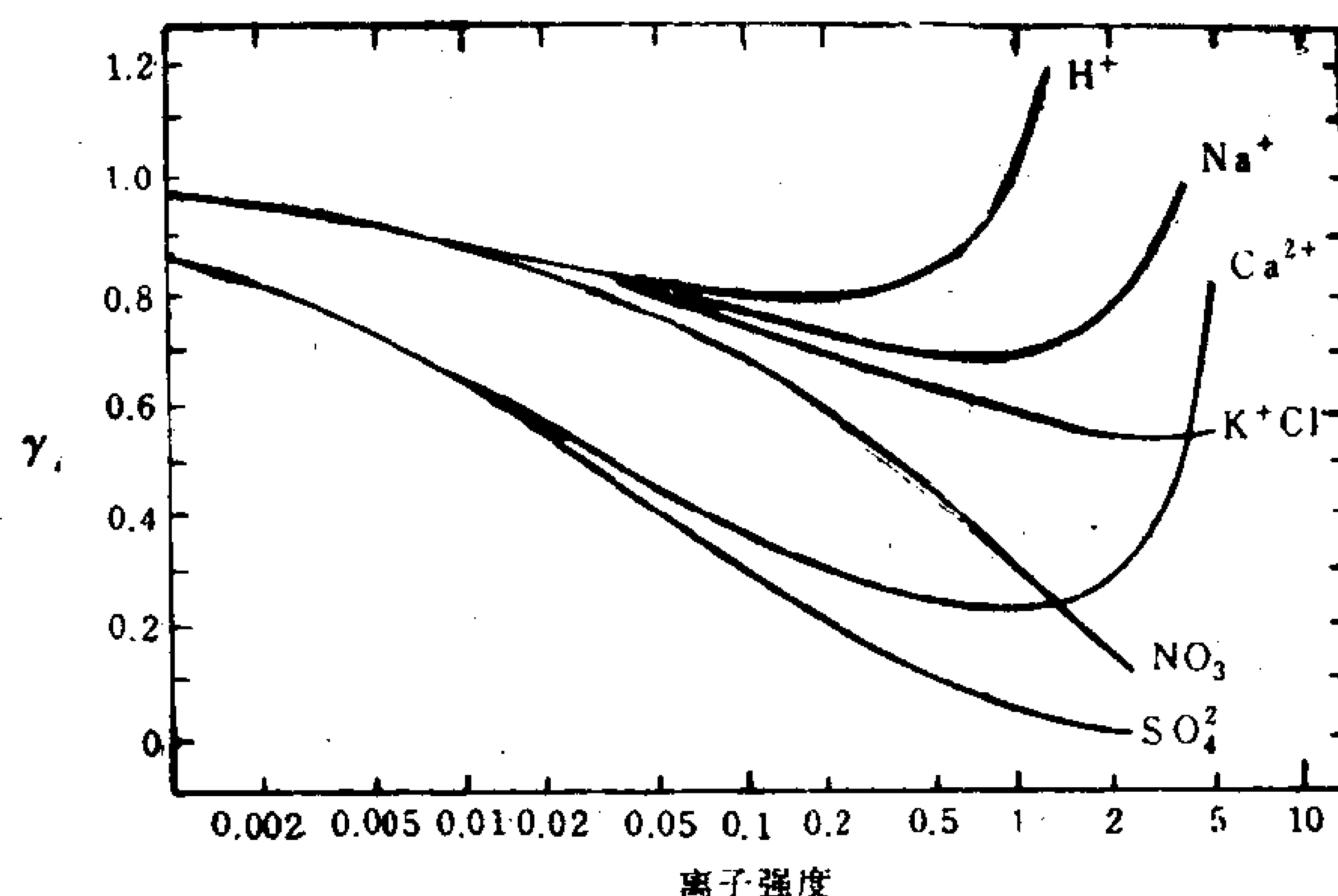


图 3.5　离子活度系数与溶液离子强度的关系

（据Garrels，1965）

2．溶解—沉淀平衡　从天然水溶液中沉淀出来的矿物大多以难溶化合物的方式析出，其化学机理可用活度积原理和溶解—沉淀平衡得到认识。如反应：



$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^- \tag{3.27}$$

则

$$K_{sp}=\frac{a_{Ca^{2+}}\cdot a_{F^-}^2}{a_{CaF_2}}=a_{Ca^{2+}}\cdot a_{F^-}^2=4\times10^{-11} \tag{3.28}$$

K_{sp}为活度积。通常$K_{sp}<0.01$，见表3.2。活度积是温度的函数，而与初始离子浓度无关，在复杂的水溶液体系中阴阳离子的摩尔浓度也不保持化学计量比，而随化学反应进行处于一种动态平衡中。

金属元素主要盐类的活度积和溶解度列于表3.2和表3.3中。由表可见各种盐类在水溶液中的理论溶解度相差悬殊（达50个级次）。各类化合物溶解度由小到大的顺序为：

$$S^{2-} < PO_4^{3-} < CO_3^{2-} < SO_4^{2-} < Cl^-$$

在多组分天然溶液中金属元素首先选择形成溶度积最小的化合物的阴离子化合形成沉淀，这样的阴（阳）离子称为对方的沉淀剂，如S^{2-}是大多数重金属元素的沉淀剂。表3.4中，金属元素的具有最低活度积的盐类常常是该元素在地壳中最主要的稳定矿物。如：$AgCl$、$BaSO_4$、$PbCO_3$、$Ca_5(PO_4)_3(OH)$等。

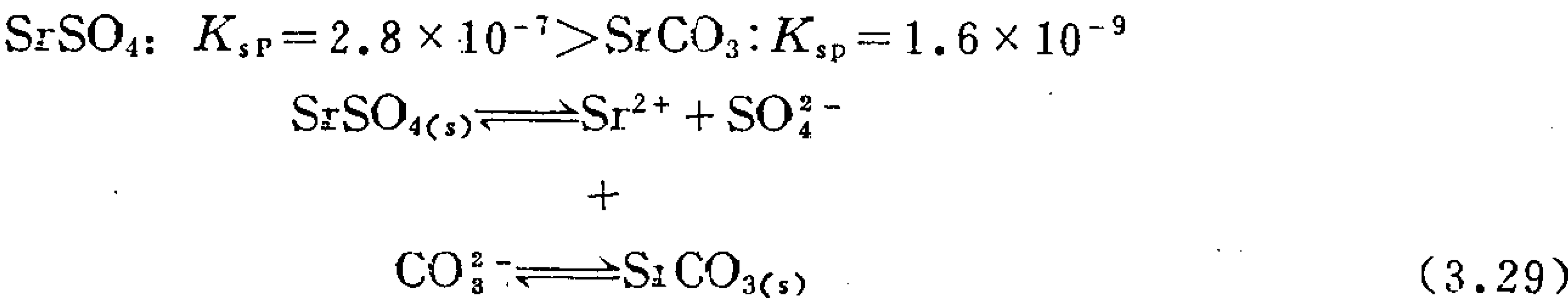
表 3.2 某些化合物的活度积

（25℃时的）（据 A. И. 别列尔曼，1968）

硫酸盐	碳酸盐	磷酸盐、砷酸盐	硫化物
$BaSO_4$—1.1×10^{-10}	Hg_2CO_3—9×10^{-17}	$Pb_3(PO_4)_2$—8.2×10^{-43}	Bi_2S_3—1.6×10^{-72}
$PbSO_4$—2×10^{-8}	$PbCO_3$—1.5×10^{-13}	$Zn_3(PO_4)_2$—9.1×10^{-33}	HgS—4×10^{-58}
$HgSO_4$—5×10^{-7}	$CdCO_3$—2.5×10^{-14}	$Ca_3(PO_4)_2$—3.5×10^{-33}	CuS—8×10^{-37}
$SrSO_4$—2.8×10^{-7}	Ag_2CO_3—6.2×10^{-12}	$Ba_3(PO_4)_2$—1.3×10^{-29}	Cu_2S—2.5×10^{-50}
Ag_2SO_4—7.7×10^{-5}	$CoCO_3$—1×10^{-12}	Ag_3PO_4—1.3×10^{-20}	Ag_2S—1×10^{-51}
$CaSO_4$—6.1×10^{-5}	$ZnCO_3$—6×10^{-11}	$FePO_4$—1.3×10^{-22}	PbS—1×10^{-29}
	$FeCO_3$*—2.5×10^{-11}	$PbHPO_4$—1×10^{-11}	Sb_2S_3—4×10^{-29}
	$MnCO_3$—1×10^{-10}	$FeHPO_4$—4×10^{-10}	Sb_2S_5—1×10^{-30}
	$CuCO_3$—1.4×10^{-10}	$CaHPO_4$—5×10^{-6}	NiS*—1.4×10^{-24}
	$SrCO_3$—1×10^{-9}	$AlPO_4$—1×10^{-6}	CdS—1×10^{-29}
	$CaCO_3$—4.8×10^{-9}	Ag_3AsO_4—1×10^{-22}	CoS*—2×10^{-27}
	$BaCO_3$—8.0×10^{-9}		FeS—4×10^{-19}
	$NiCO_3$—1.4×10^{-7}		MnS*—1.4×10^{-15}
	$MgCO_3$—1×10^{-5}		ZnS*—8×10^{-26}
	Li_2CO_3—1.7×10^{-3}		

* 18—20℃时的溶度积

根据溶度积原理，一种难溶矿物沉淀以后，元素的迁移作用并非停止，溶液中饱和着组成化合物的离子，矿物与溶液处于动态平衡之中。一旦溶液中出现了能够形成更低活度积的化合物的离子，则原矿物溶解，活度积更低的化合物沉淀，地球化学上称为交代作用，如：



$$SrSO_4:\ K_{sp}=2.8\times10^{-7} > SrCO_3: K_{sp}=1.6\times10^{-9}$$

$$SrSO_{4(s)} \rightleftharpoons Sr^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$+$$

$$CO_3^{2-} \rightleftharpoons SrCO_{3(s)} \qquad (3.29)$$

已经沉淀的$SrSO_4$，如果体系中出现CO_3^{2-}，则反应向右移动，$SrSO_4$溶解，$SrCO_3$沉淀。即$SrCO_3$交代了$SrSO_4$。如果有足够的CO_3^{2-}供给，反应充分向右进行，则可以从溶液中彻底地排除Sr^{2-}离子，称为同离子效应。由两矿物活度积比：

$$\frac{K_{sp\cdot SrSO_4}}{K_{sp\cdot SrCO_3}} = \frac{[Sr^{2+}][SO_4^{2-}]}{[Sr^{2+}][CO_3^{2-}]} = \frac{2.8}{1.6}\times100 = 175 \qquad (3.30)$$

平衡时溶液中$[SO_4^{2-}]/[CO_3^{2-}]=175$，两个矿物同时并存。因此交代作用的方向取决于沉淀剂离子的浓度（活度）比。

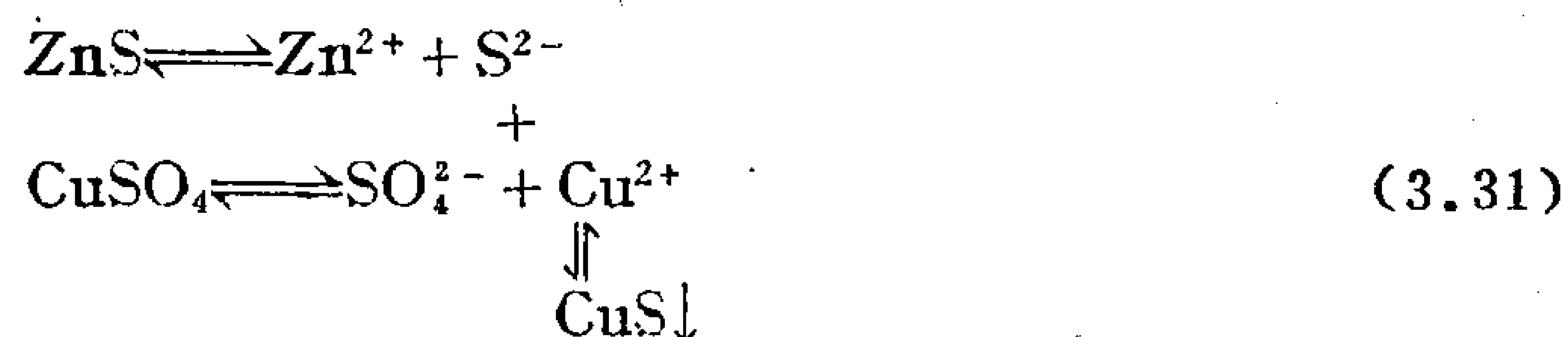
表 3.3 金属化合物的溶解度

（据K.Krauskopf，1959）

阳离子	CO_3^{2-}		S^{2-}		SO_4^{2-}		Cl^-		PO_4^{3-}	
	10^{-4}mol/l	6×10^{-3}g/l	10^{-10}摩尔/升	3.2×10^{-9}g/l	10^{-2}摩尔/升	9.6×10^{-1}g/l	10^{-1}摩尔/升	3.5g/l	10^{-9}摩尔/升	9.5×10^{-7}g/l
Ag^+	3×10^{-4}	3.21×10^{-2}	7×10^{-21}	7.5×10^{-19}	3×10^{-2}	3.21	2.8×10^{-9}	2.9×10^{-7}	—	—
Cu^+	—	—	3×10^{-20}	1.9×10^{-18}	—	—	1.8×10^{-7}	1.8×10^{-5}	—	—
Tl^+	—	—	1.1×10^{-7}	2.2×10^{-5}	—	—	1.9×10^{-3}	3.9×10^{-1}	—	—
Cu^{2+}	2.5×10^{-6}	1.6×10^{-4}	8×10^{-27}	5×10^{-25}	—	—	—	—	—	—
Ca^{2+}	4.8×10^{-5}	1.9×10^{-3}	—	—	—	—	—	—	2×10^{-5}	8×10^{-4}
Zn^{2+}	6.0×10^{-7}	3.9×10^{-5}	4.5×10^{-14}	2.9×10^{-12}	—	—	—	—	—	—
Sr^{2+}	7×10^{-6}	6×10^{-4}	—	—	7.6×10^{-5}	6.6×10^{-3}	—	—	5×10^{-5}	4.3×10^{-3}
Cd^{2+}	5.2×10^{-8}	5.8×10^{-6}	1×10^{-18}	1.1×10^{-16}	—	—	—	—	—	—
Ba^{2+}	1.6×10^{-5}	2.2×10^{-3}	—	—	1×10^{-8}	1.4×10^{-6}	—	—	—	—
Hg^{2+}	—	—	1.6×10^{-44}	3.1×10^{-42}	—	—	—	—	—	—
Hg_2^{2+}	9×10^{-13}	3.6×10^{-10}	1×10^{-35}	4×10^{-33}	1×10^{-4}	4×10^{-2}	1.1×10^{-16}	4.4×10^{-14}	—	—
Pb^{2+}	1.5×10^{-9}	3.1×10^{-7}	7×10^{-19}	1.4×10^{-16}	1.3×10^{-6}	2.7×10^{-4}	—	—	1×10^{-12}	2×10^{-10}
Fe^{2+}	2.1×10^{-7}	1.2×10^{-5}	4×10^{-9}	2.2×10^{-7}	—	—	—	—	—	—
Co^{2+}	8×10^{-9}	4.7×10^{-7}	5×10^{-12}	2.9×10^{-10}	—	—	—	—	—	—
Ni^{2+}	1.4×10^{-3}	8.1×10^{-2}	3×10^{-11}	1.7×10^{-9}	—	—	—	—	—	—

注：各栏中的数值指出在每一栏上部标出的阴离子存在的溶液中金属离子可能的最大浓度（mol/l或g/l）。数值为35℃和$p=10^5$Pa条件下稀溶液的特征值。

在硫化物矿床氧化带闪锌矿和方铅矿可以被铜蓝交代，其反应式如下：



$$
\begin{array}{l}
ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-} \\
\qquad\qquad\qquad\qquad + \\
CuSO_4 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + Cu^{2+} \\
\qquad\qquad\qquad\qquad \Downarrow \\
\qquad\qquad\qquad\quad CuS\downarrow
\end{array} \tag{3.31}
$$

据硫化物活度积：



$K_{sp \cdot ZnS} = 10^{-23.8}$；$K_{sp \cdot PbS} = 10^{-27.5}$；$K_{sp \cdot CuS} = 6 \times 10^{-36}$。当来自氧化带含铜溶液与Zn、Pb硫化物反应时，便可以发生上列反应，铜蓝交代Zn、Pb硫化物。将金属离子与S^{2-}化合物的活度积由小到大的顺序，排列元素的亲硫性及交代顺序：

$$Hg^{2+} > Ag^{1+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$$

3.2.3 自然水溶液pH值控制反应及其计算

1．水溶液pH值控制反应　天然水溶液因溶解大量物质，而酸碱度偏离中性，主要受两类溶解作用控制：

1）溶解酸性物质，如CO_2、H_2S、SO_2、HCl、HF等，则增加水溶液的$[H^+]$，使溶液变酸性，如反应：



$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_3^{2-} \tag{3.32}$$

此反应为大气被SO_2污染时雨水的酸化反应。当水溶液与自然气体物质接触时，因溶解酸酐物质而酸化，如大气圈、火山喷气、岩浆射气、大气污染物以及生物成因物质等。

2）自然水溶解碱性元素，如与岩石接触，通过矿物的水解作用，K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等离子进入水中，增高OH^-离子浓度，使水溶液向碱性方向变化，如：

$$Mg_2SiO_4 + 4H_2O \longrightarrow 2Mg^{2+} + 4OH^- + H_4SiO_4 \tag{3.33}$$

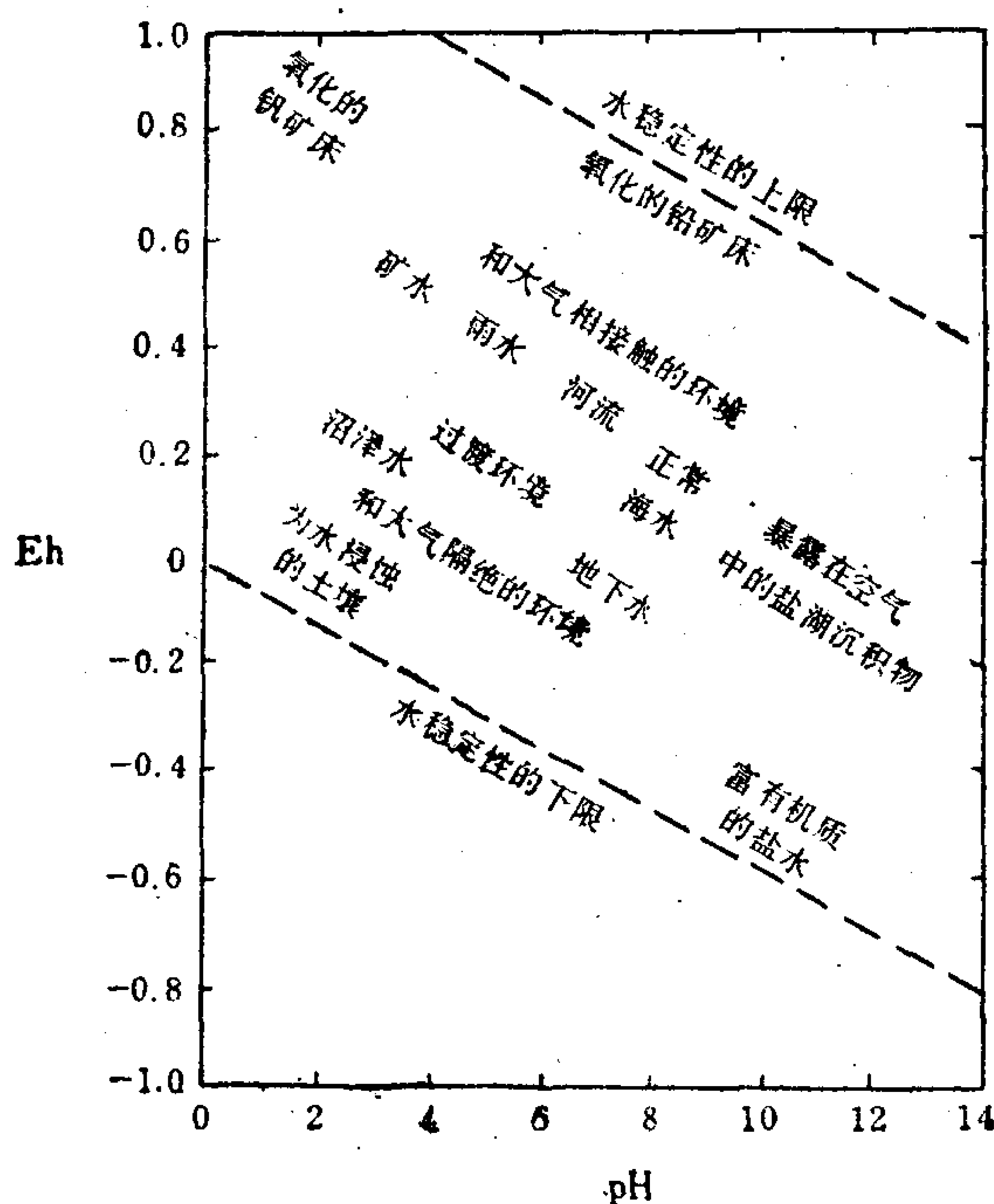


图 3.6　某些自然水介质中pH-Eh的大致范围
（据 Garrels, 1956）

自然体系都是开放体系，两类反应不同程度地同时进行，如水同时与大气和岩石接触，中和作用是必然的结果，加之不同成因水的混合、稀释等，水的酸碱度总体向中性方向发展，称为自然调节作用。自然界极端酸性和碱性的水产生于局部条件为暂时现象，通过与环境的物质交换，迅速中和。Bass Becking等所统计的大量实测自然水溶液的pH值绝大多数变动于4—9范围之间，图3.6。

2．自然水中CO_2的电离平衡及pH值计算　在地表（以及地深）形成的经过一定演化的水的酸碱度，受环境中丰度高的弱酸和弱碱性物质的控制，如CO_2、H_2S、CaO、MgO等。其特点是丰度高，具弱电离性，无论是反应的强度和可供给的量都足够影响作为宏量存在的H_2O的电离反应（3.8）。因此是计算自然水pH的主要因素。以下首先根据CO_2的溶解和电离反应推导pH值的基本关系式：

H_2O的电离和CO_2溶解和电离反应见式（3.16），（3.18），其平衡常数关系式见(3.19)式。设为理想溶液：$a_i=n_i$，$a_{H_2O}=1$，$f_{CO_2}\approx p_{CO_2}$，应用热力学公式计算各反应的反应自由能ΔG_r及平衡常数，如：25℃，$p=10^5$Pa下，水电离反应有：

$$\begin{aligned}\Delta G_{r\cdot298}&=\Delta G_{f\cdot H^+}+\Delta G_{f\cdot OH^-}-\Delta G_{f\cdot H_2O}\\&=0+(-157.30)-(-237.19)\\&=+79.89\quad kJ。\end{aligned}$$

代入化学等温方程：$\Delta G_{r,T}=-RT\ln K$

得：
$$79.89=-8.3144\times298\times2.3026\times0.001\times\log K_w$$
$$\log K_w=-14，\ K_w=10^{-14}。$$

同样方法求得25℃，101325Pa的K_1—K_3如表3.4。

表 3.4

反　应	$\Delta G_{r,298}$(kJ)	$-\log K$	K_i
(3.16)	+79.89	14.0	$K_w=10^{-14.0}$
	+6.65	1.43	$K_1=10^{-1.43}$
	+36.36	6.37	$K_2=10^{-6.37}$
	+58.95	10.30	$K_3=10^{-10.3}$

将表列K_w、K_1、K_2、K_3值代入（3.18）及（3.19）解联立方程组求a_{H^+}，即可得溶液pH值。

如雨水的pH值（据饶纪龙，1979），因雨水只与大气接触溶解其中的CO_2，（未接触岩石）故代入常数值，重列方程组得：

$$a_{H^+}\cdot n_{OH^-}=10^{-14}\tag{3.34}$$

$$\frac{n_{H_2CO_3}}{p_{CO_2}}=10^{-1.43}\tag{3.35}$$

$$\frac{a_{H^+}\cdot n_{HCO_3^-}}{n_{H_2CO_3}}=10^{-6.37}\tag{3.36}$$

$$\frac{a_{H^+}\cdot n_{CO_3^{2-}}}{n_{HCO_3^-}}=10^{-10.3}\tag{3.37}$$

为求解方程代入大气中CO_2分压，$p_{CO_2}=3.2\times10^{-4}=10^{-3.5}\times10^5$Pa。

再补充一个溶液电中性平衡式，根据离子体系的电中性原理（2.2.3节），电离反应结果，体系中正电荷离子总摩尔数等于负电荷离子的总摩尔数，有：

$$n_{H^+}=n_{OH^-}+n_{HCO_3^-}+2n_{CO_3^{2-}} \tag{3.38}$$

平衡1mol的H^+只需要n_{H^+}数一半的$n_{CO_3^{2-}}$，因此乘2。将五个方程联立，用近似解法得：

$$a_{H^+}=10^{-5.7},\quad pH=5.7$$

求得雨水的pH＝5.7。上列计算以达到反应平衡为前提，降雨过程因时间短促，多数未达到平衡，因此，实际雨水pH＞5.7，大多为6±。由计算得知雨水的酸度受大气p_{CO_2}控制，可以设想在火山活动地区以及大气受CO_2污染的工业城市上空CO_2浓度升高，雨水pH值可能会小于5.7。在地球形成初期的原始大气圈为还原、富H_2O和CO_2的，设当时$p_{CO_2}=1$，则可以计算得雨水pH＝3.95。

3．地表水的pH值计算　pH＝5.7的雨水到达地表与岩石反应，又加入了一系列的反应平衡，pH改变，可分别不同地质情况计算（据饶纪龙）。

1）石灰岩发育地区的地表水　其特点是与大气接触并与石灰岩反应，方程式如下：



$$CaCO_3+H^+\rightleftharpoons Ca^{2+}+HCO_3^- \tag{3.39}$$

与（3.16.3）式相加得：

$$CaCO_3+H_2CO_3\rightleftharpoons Ca^{2+}+2HCO_3^- \tag{3.40}$$

反应（3.40）控制着地表方解石的溶解和沉淀，式中H_2CO_3的活度又暗含着p_{CO_2}的控制作用，同体系所处的压力有关。当H^+增高时反应向右移动$CaCO_3$溶解，石灰岩地区的溶蚀地形由此形成；相反H^+浓度降低，即pH值增高则平衡向左移动，方解石沉淀，如石笋、钟乳石等形成。

平衡时：

$$K_4=\frac{n_{Ca^{2+}}\cdot n^2_{HCO_3^-}}{n_{H_2CO_3}}=10^{-4.4} \tag{3.41}$$

应用与上节相类似的方法[3.3]，求解得：

$$a_{H^+}=10^{-8.4}\text{mol},\quad pH=8.4$$

因此，石灰岩发育地区的地表水（同时与大气接触）为碱性溶液（pH＝8.4）。其原因是大气CO_2溶解在水中增加了$CaCO_3$的溶解度。由此在与大气平衡的地表水中$CaCO_3$比在纯蒸馏水中的溶解度（1.3×10^{-4}mol）高约三倍（4.7×10^{-4}mol）。$n_{Ca^{2+}}$的增高也增加了水中n_{OH^-}。

2）多种岩石出露区的土壤水的pH值　由于水溶液同岩石和土壤的化学反应，使许多离子带入溶液：Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-}、Cl^-等。据电中性原理有：

$$n_{Na^+}+n_{K^+}+2n_{Ca^{2+}}+2n_{Mg^{2+}}=n_{Cl^-}+2n_{SO_4^{2-}}+n_{HCO_3^-} \tag{3.42}$$

由式可知，水-岩反应进入水溶液的主要阴离子为HCO_3^-、Cl^-（和SO_4^{2-}），而其中的强电解质如Cl^-、SO_4^{2-}等，由于充分电离对溶液pH影响不大，仅HCO_3^-影响最大。因此，得出应用溶液中$n_{HCO_3^-}$值近似计算溶液pH值的方法[3.3]，以代替建立许多化学反应方程复杂的求解法。将（3.42）式变换：

$$\sum n_A=n_{HCO_3^-}=n_{Na^+}+n_{K^+}+2n_{Mg^{2+}}+2n_{Ca^{2+}}-2n_{SO_4^{2-}}-n_{Cl^-} \tag{3.43}$$

由（3.43）式可以理解$\sum n_A=n_{HCO_3^-}$的意义为，将溶液中所有阳离子摩尔数总和减去与SO_4^{2-}和Cl^-平衡的属于强电解质的那部分阳离子的摩尔数，粗略可以看成是与HCO_3^-平衡的以Ca^{2+}和Mg^{2+}离子为主的阳离子的摩尔数之和。实际溶液中$\sum n_A\doteq n_{HCO_3^-}$，其差值取决

于溶液的pH值。因此有:



$$CO_{2(g)}+H_2O_{(aq)}\rightleftharpoons H^+_{(aq)}+HCO^-_{3(aq)} \tag{3.44}$$

其平衡常数，$K_5=K_1\cdot K_2=10^{-7.8}$

则

$$K_5=\frac{a_{H^+}\cdot n_{HCO_3^-}\cdot\gamma_{HCO_3^-}}{p_{CO_2}}=10^{-7.8} \tag{3.45}$$

代入$p_{CO_2}=4\times10^{-3}\times10^5$Pa得:

$$a_{H^+}=\frac{K_5\cdot p_{CO_2}}{\sum n_A}=10^{-11.3}/\sum n_A \tag{3.46}$$

因此,与大气接触处于水—岩反应体系中的土壤水、地表水和部分地下水的 pH值 受溶液中的$\sum n_A$控制：a_{H^+}与$\sum n_A$成反比，而pH值随溶液$\sum n_A$增大而升高，实际计算中$\sum n_A$可以按（3.43）式实测[3.3]，求得的结果是近似的。

3.2.4 介质pH值对元素迁移的控制规律

酸碱度是介质环境，特别是水溶液体系的重要性质。发生在水溶液中的反应都有 H_2O 或H^+、OH^-参加，水是过剩组分，反应受体系$[H^+]$和$[OH^-]$控制。其控制规律又与参加反应化合物的酸碱性有关:

1）金属氢氧化物沉淀的pH值 表3.5中列出了一些元素的氢氧化物从水溶液中开始沉淀的pH值，从另一个角度看也是氢氧化物沉淀发生溶解的pH条件。按氢氧化物沉淀的pH值由低向高排列元素性质有由偏酸到偏碱的变化，即偏碱性元素有可能在较高pH值的体系中迁移。如果天然水溶液的常见pH下限为4，则绝大部分两性元素（及部分偏酸性元素）在溶液中迁移能力极弱，如Zr、Sn、Th、Nb、Fe^{3+}、Ti等。

2）元素受介质pH值影响的迁移—沉淀规律 如图3.7和3.8示，溶液 pH增大时具碱性及弱碱性的元素化合物溶解度降低，如Fe_2O_3、$CaCO_3$等；而酸性元素的化合物溶解度

表 3.5 金属氢氧化物沉淀的pH值及其溶度积（25℃）

（据A.И.别列尔曼，1968）

氢氧化物	pH	溶度积	氢氧化物	pH	溶度积
$Sn(OH)_4$	2	1×10^{-57}	$La(OH)_3$	8	1×10^{-20}
$Zr(OH)_4$	2	8×10^{-52}	$Be(OH)_2$	5.7	1×10^{-20}
$Th(OH)_4$	3.5	1×10^{-50}	$Ni(OH)_2$	6.7	8.7×10^{-19}
$Co(OH)_3$	—	2.5×10^{-43}	$Cu(OH)_2$	5.4	1.6×10^{-19}
$Sb(OH)_3$	0.9	4×10^{-42}	$Zn(OH)_2$	5.2	4.5×10^{-17}
$Fe(OH)_3$	2.48	4×10^{-38}	$Fe(OH)_2$	5.5	4.8×10^{-16}
$Ga(OH)_3$	3.5	5×10^{-37}	$Pb(OH)_2$	6.0	7×10^{-16}
$Al(OH)_3$	4.1	1.9×10^{-33}	$Co(OH)_3$	6.8	1.3×10^{-15}
$In(OH)_3$	3.7	1×10^{-33}	$Mn(OH)_2$	9.0	4.10×10^{-14}
$Cr(OH)_3$	5.3	7×10^{-31}	$Cd(OH)_2$	6.7	2.3×10^{-14}
$Ti(OH)_4$	1.4—1.6	1×10^{-30}	$Mg(OH)_2$	10.5	5×10^{-12}
$Bi(OH)_3$	4.5	1×10^{-30}	$Ag(OH)$	9.0	2×10^{-8}
$Sn(OH)_2$	3.5	1×10^{-27}	$Ce(OH)_3$	7.4	—
$Sc(OH)_3$	4.9	1×10^{-27}	$Nd(OH)_3$	7	—
$Hg(OH)_2$	7.0	3×10^{-26}	$UO_2(OH)_2$	4.5	—
$Y(OH)_3$	6.8	1×10^{-24}	NbO_2OH	0.4	—

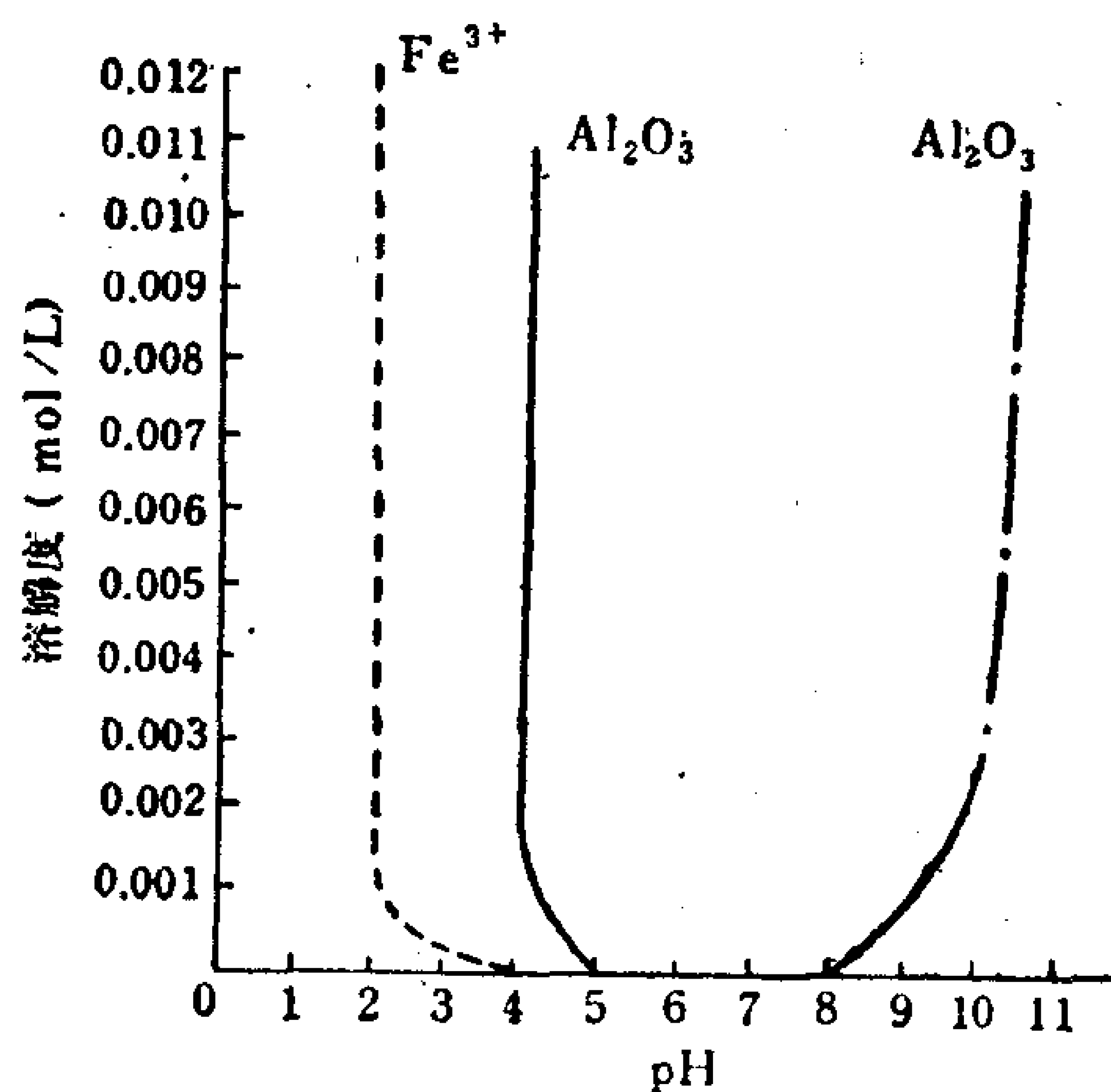


图 3.7 Fe_2O_3、Al_2O_3的溶解度与pH的关系

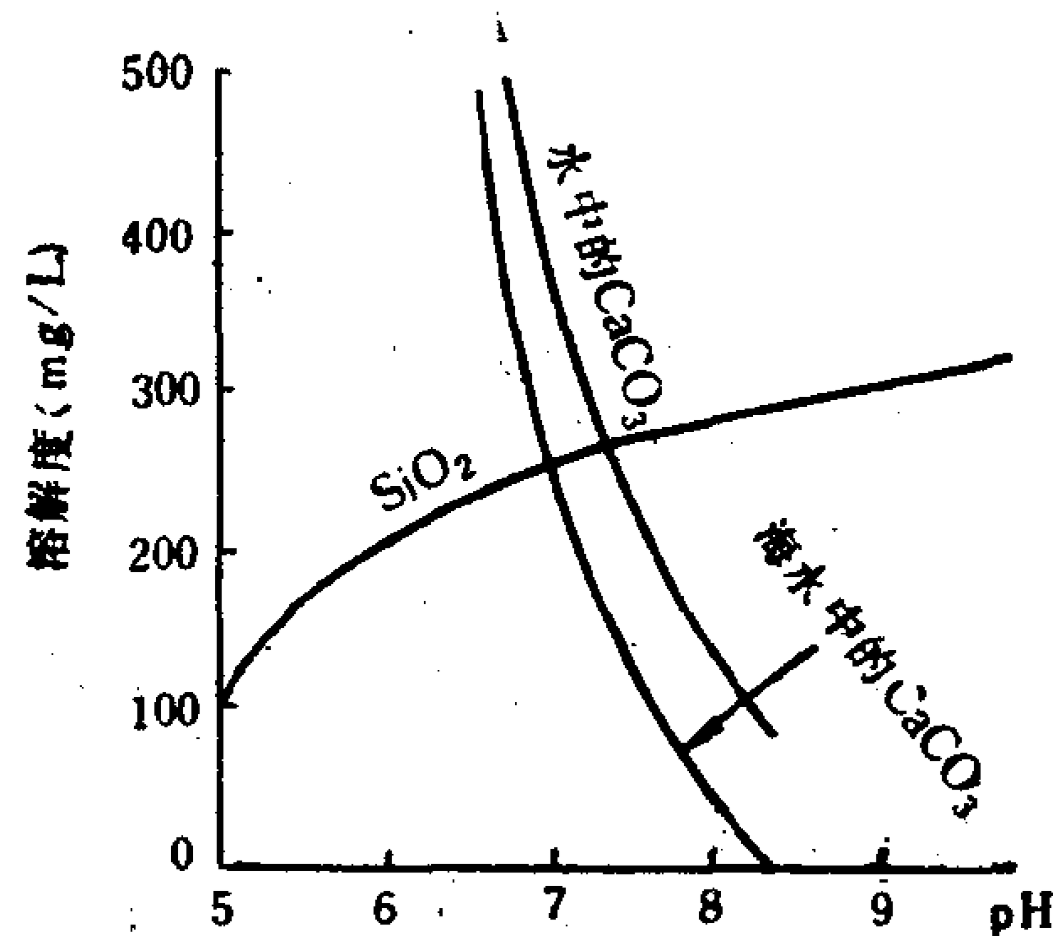


图 3.8 SiO_2和$CaCO_3$的溶解度与pH的关系

增高，如SiO_2、GeO_2等。因此，总体讲碱性元素在酸性介质中易于迁移，在碱性条件下易沉淀；酸性元素在碱性条件下有利于活化转移而酸性环境使之沉淀；而对两性元素如$Al(OH)_3$在强酸强碱条件都能呈溶解态迁移，但在自然水溶液的正常 pH＝4—9 的变化范围内是难溶的，如图3.7。

Fe、Mn在表生条件下的共生与分离受介质pH和Eh值的控制，如表3.6，$Fe(OH)_3$在pH＝2.5时水解沉淀，而Mn的迁移活动的pH范围较宽。氧化带中Fe、Mn氧化物共生除需要较高的氧化环境外，还应有偏碱性条件（pH>5.5），在强酸性介质形成的铁帽一般是缺Mn的。因此，铁帽中的Fe/Mn比值（Eh较高）可以粗略反映形成介质的酸碱度。海成沉积矿层中的Fe、Mn共生与分离也有相同的控制规律。

粘土矿物的Al_2O_3/SiO_2比值也反映形成条件的pH。如高岭石中 $Al_2O_3:SiO_2=1:2$，为富Al型，SiO_2带出较多，反映偏碱性的形成环境；蒙脱石中，$Al_2O_3:SiO_2=1:4$，为富Si型，形成偏中及酸性环境，有更多的SiO_2残留。

3）介质pH值的变化控制所有包含H^+及OH^-反应的平衡移动方向，对自然界普遍发生的电离反应、复分解反应，水解、中和以及络合反应都有强烈的控制作用。这种影响表现在弱电解质的溶解类型、络合物形式及其稳定性，以及矿物之间的交代作用、共生组合等。

如H_2S在水溶液中三种溶解类型的优势场pH值范围如下（25℃）：⟵7.4—14.9⟶

占优势的溶解类型　H_2S　HS^-　S^{2-}

对氧化态形式：⟵ 3 ⟶

溶解类型　HSO_4^-　SO_4^{2-}

U的氧化—还原反应受pH值控制关系如下：　$3H_2O+2Fe^{2+}+UO_2^{2+} \rightleftharpoons UO_2+Fe_2O_3+6H^+$

酸性增高，反应向左移动，铀被氧化成UO_2^{2+}络离子迁移，碱性增高平衡向右移动，铀被还原形成沥青铀矿沉淀，同时铁氧化形成赤铁矿。因此，热液成因铀矿脉中沥青铀矿、赤铁矿组合是在溶液碱性增高的条件下沉淀形成的。

此外，胶体的形成、稳定性，胶体体系对离子的吸附作用等都受环境酸碱度的影响。

3.3 地球化学中的氧化-还原反应

地球化学作用中，在相互作用的离子间发生电子转移的反应称为氧化-还原作用。氧化-还原是一种变价反应。元素的变价也是一种存在形式的变化，伴随着元素物理、化学性质的截然改变，因此在元素的迁移、沉淀活动中起十分重要的作用。

3.3.1 标准电极电位表的地球化学意义

在地球化学作用中，如果发生电子的得失转移，就同时发生了氧化和还原两种反应，这一对反应构成一个自然化学电池，如：



$$Fe^{2+} + V^{5+} \longrightarrow Fe^{3+} + V^{4+} \quad (3.47)$$

可分解为两个半反应，其各自标准电极电位为E_0：



$$(-)\ Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad E_0 = 0.77\ \ V$$



$$(+)\ V^{4+} \longrightarrow V^{5+} + e^- \qquad E_0 = 1.00\ \ V$$

两个半反应构成自然电池的两个电极：在（－）极上Fe^{2+}给出一个电子，在（＋）极上V^{5+}获得一个电子。电子流动的方向即确定了化学反应进行的方向，在式（3.47）中反应只能向右进行，即Fe^{2+}氧化为Fe^{3+}，V^{5+}还原为V^{4+}，而不能相反。

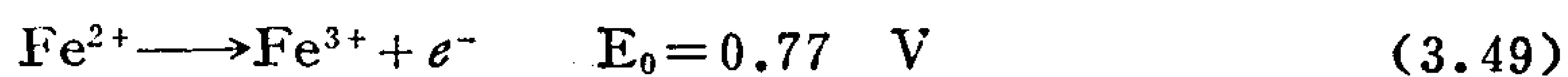
电子发生转移因有电位差，即自然电池两极存在电动势。可以通过测量各半反应的电极电位以确定电池的电动势E。半反应的电极电位标示氧化剂获取电子、还原剂给出电子倾向性的强弱，用伏特（V）单位。氧化—还原电位是一个相对值，电化学中规定在25℃溶液中氧化态和还原态的浓度均为1mol时平衡共存所测出的半反应的电极电位称为标准电极电位，以E_0标示。任意规定反应：$\frac{1}{2}H_2 \longrightarrow H^+ + e^-$ 的$E_0 = 0.00V$，称为氢电极。

将地壳中常见的各元素氧化-还原半反应作为一个电极与氢电极构成电池，测得标准电极电位值，如表3.6示。表中统一按半反应的还原态→氧化态＋e^-的反应方向，E_0由低到高的顺序排列。由于氧化-还原反应受介质pH值影响，表3.6中分别按pH＝0和pH＝14，列出E_0值。标准氧化-还原电位表的应用如下：

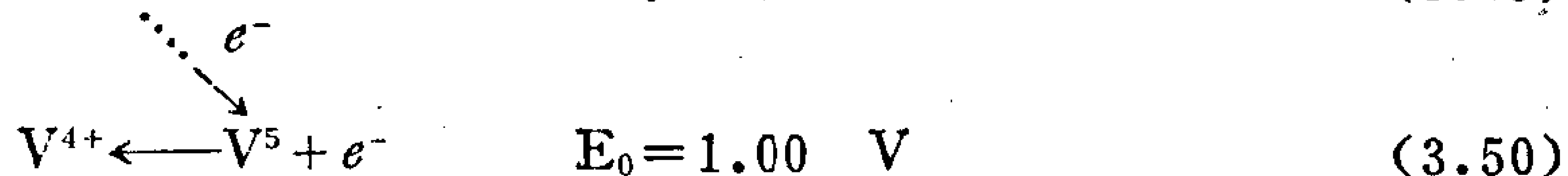
1）确定电子转移的方向，即反应进行的方向。根据标准电极电位表，任一对氧化-还原反应，位于表上方的半反应为（－）极，位于下方的半反应为（＋）极，反应的驱动力决定于电位差，即$E = E_0(-) - E_0(+)$　(3.48)

当E＜0时，反应正向进行，即（－）极半反应向右进行，（＋）极半反应向左进行。当E＞0时，反应向相反方向进行。以反应（3.47）为例，将半反应E_0代入（3.48）式得：

$E = 0.77 - 1.00 = -0.23V$，则反应正向进行。



$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad E_0 = 0.77\ \ V \quad (3.49)$$



$$V^{4+} \longleftarrow V^{5} + e^- \qquad E_0 = 1.00\ \ V \quad (3.50)$$

因此，任一对氧化-还原反应进行中，位于表上方的半反应的还原态给出电子，位于

表 3.6 标准氧化-还原电位表

半反应（pH = 0）	E_0（V）	半反应（pH = 14）	E_0（V）
$H_2Te \rightarrow Te^0 + 2H^+ + 2e^-$	−0.72	$Ca + 2(OH^-) \rightarrow Ca(OH)_2 + 2e^-$	−3.03
$U^{3+} + U^{4+} + e^-$	−0.61	$U(OH)_3 + (OH^-) \rightarrow U(OH)_4 + e^-$	−2.20
$AsH_3 \rightarrow As^0 + 3H^+ + 3e^-$	−0.60	$Te^{2-} \rightarrow Te + 2e^-$	−1.14
$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	−0.44	$HPO_3^{2-} + 3(OH^-) \rightarrow PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^-$	−1.12
$H_2Se \rightarrow Se^0 + 2H^+ + 2e^-$	−0.40	$SO_3^{2-} + 2(OH^-) \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	−0.93
$H_2PO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	−0.276	$Se^{2-} \rightarrow Se + 2e^-$	−0.92
$V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^-$	−0.255	$Sn(OH)_3^- + 3(OH^-) \rightarrow Sn(OH)_6^{2-} + 2e$	−0.91
$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	−0.136	$PH_3 \rightarrow P + 3H^+ + 3e^-$	−0.89
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	−0.126	$H_2 + 2(OH^-) \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	−0.828
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	0.00	$AsO_2^- + 4(OH^-) \rightarrow AsO_4^{3-} \rightarrow AsO_4^{3-} + 3H_2O + 2e^-$	−0.67
$Ti^{3+} + H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H^+ + e^-$	+0.1	$Sb + 4(OH^-) \rightarrow Sb(OH)_4^- + 3e^-$	−0.66
$H_2S \rightarrow S + 2H^+ + 2e^-$	+0.141	$VO(OH)_2 + OH^- \rightarrow VO_3^- + H_2O + e^-$	−0.64
$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$	+0.15	$ReO_2 + 4(OH^-) \rightarrow ReO_4^- + 2H_2O + 3e^-$	−0.594
$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$	+0.167	$Te + 6(OH^-) \rightarrow TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-$	−0.57
$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	+0.17	$Fe(OH)_2 + OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 + e^-$	−0.56
$U^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	+0.334	$U(OH)_4 + 2(OH^-) \rightarrow UO_2(OH)_2 + 2H_2O + 2e^-$	−0.49
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	+0.337	$S^{2-} \rightarrow S + 2e^-$	−0.48
$V^{3+} + H_2O \rightarrow VO^{2+} + 2H^+ + e^-$	+0.361	$Se + 6(OH^-) \rightarrow SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-$	−0.37
$U^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	+0.407	$2Cu + 2(OH^-) \rightarrow Cu_2O + H_2O + 2e^-$	−0.358
$ReO_2 + 2H_2O \rightarrow ReO_4^{1-} + 4H^+ + 3e^-$	+0.51	$Cr(OH)_3 + 5(OH^-) \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^-$	−0.13
$Mo^{5+} \rightarrow Mo^6, + e^-$	+0.53	$Cu_2O + 2(OH^-) + H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2 + 2e^-$	−0.08
$Te + 2H_2O \rightarrow TeO_2 + 4H^+ + 4e^-$	+0.53	$TlOH + 2(OH^-) \rightarrow Tl(OH)_3 + 2e^-$	−0.05
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$	+0.771	$Mn(OH)_2 + 2(OH^-) \rightarrow MnO_2 + 2H_2O + 2e^-$	−0.05
$2Hg \rightarrow Hg_2^{2+} + 2e^-$	+0.785	$NO_2^{1-} + 2(OH^-) \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2e^-$	+0.01
$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	+0.799	$SeO_3^{2-} + 2(OH^-) \rightarrow SeO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$	+0.05
$VO_2 + 3H_2O \rightarrow V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^+$	+1.00	$Hg + 2(OH^-) \rightarrow HgO$(∽∽)$ + H_2O + 2^-$	+0.098
$TeO_2 + 4H_2O \rightarrow H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e^-$	+1.02	$Mn(OH)_2 + OH^- \rightarrow Mn(OH)_3 + e^-$	+0.1
$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$	+1.07	$Co(OH)_2 + OH^- \rightarrow CO(OH)_3 + e^-$	+0.17
$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	+1.229	$PbO(0\ 0) + 2(OH^-) \rightarrow PbO_2 + H_2O + 2e^-$	+0.248
$Tl^+ \rightarrow Tl^3 + 2e^-$	+1.25	$I^- + 6(OH^-) \rightarrow + IO^- + 3H_2O + 5e^-$	+0.26
$Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$	+1.28	$TeO_3^{2-} + 2(OH^-) \rightarrow TeO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$	+0.4
$2Cr^{3+} + TH_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	+1.33	$4(OH^-) \uparrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$	+0.401
$2Cl^{1-} \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	+1.36	$Ni(OH)_2 + 2(OH^-) \rightarrow NiO_2 + 2H_2O + 2e^-$	+0.49
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$	+1.45	$MnO_2 + 4(OH^-) \rightarrow MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	+0.60
$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$	+1.51	$3(OH^-) \rightarrow HO_2^- + H_2O + 2e^-$	+0.88
$Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	+1.52	$O_2 + 2(OH^-) \rightarrow O_3 + H_2O + 2e^-$	+1.24
$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$	+1.61		
$Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2e^-$	+1.69		
$Au \rightarrow Au^+ + e^-$	+1.70		
$Ni^{2+} + 2H_2O \rightarrow NiO_2 + 4H^+ + 2e^-$	+1.75		
$Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + e^-$	+1.82		
$O_2 + H_2O \rightarrow O_3 + 2H^+ + 2e^-$	+2.07		

表下方的氧化态获取电子。

2）判断反应进行的顺序和强度　根据电化学原理|E|值愈大，反应进行愈强烈愈彻底，当|E|<0.3时，则反应进行缓慢而不完全。在自然多组分体系中，同时可能发生几对氧化还原反应时，可由半反应之间的E值判断反应顺序。通常，位于电极电位表中上下距离最大的两个半反应之间首先进行反应（E值大），反应进行较迅速而完全。到把其中一个反应物消耗掉之后，再发生下一对E值稍小一些的反应，依次进行。



例：　$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^-$　　E = 0.15V　　(3.51)



$U^{4+} \longrightarrow U^{6+} + 2e^-$　　= 0.334V　　(3.52)



$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$　　= 0.77V　　(3.53)

设体系中同时存在以上三种离子共六个态离子时，反应将首先在（3.51）、（3.53）间进行（E = −0.62），反应中Sn^{2+}给出电子，氧化为Sn^{4+}，Fe^{3+}获取电子还原为Fe^{2+}，直到体系中消耗掉Sn^{2+}或Fe^{3+}为止。之后反应在（3.52）和（3.53）之间继续进行，U^{4+}给出电子氧化为U^{6+}，Fe^{3+}获取电子变为Fe^{2+}，直到把U^{4+}或Fe^{3+}之一消耗尽为止。

3）反应进行的限度和产物的共生组合　下节将证明，氧化-还原反应进行的强度与反应物浓度有关。电池的E值随反应的进展、反应物浓度的变化而变。当体系中作用物质浓度变低，E值变小，则反应无限缓慢地进行，因此氧化-还原反应具不彻底性。自然氧化-还原反应的结果取决于体系中元素的丰度。一般低丰度的元素首先被耗尽，变为可与高丰度元素两态共存的态，如以反应（3.47）为例，反应结果可能有两种组合：把V^{5+}耗尽，则产物组合为$Fe^{2+} + Fe^{3+} + V^{4+}$；把$Fe^{2+}$耗尽则得产物组合为$Fe^{3+} + V^{4+} + V^{5+}$。但$Fe^{2+}$与$V^{5+}$离子不能共生。

3.3.2　任意态氧化-还原反应

1. 能斯特方程　实质上氧化-还原反应的电动势E值是反应距达到平衡态的差值的函数，因此与反应自由能ΔG_r°有一定关系：

$$\Delta G_r^{\circ} = nFE \tag{3.54}$$

n为反应中原子间发生转移的电子数；F为法拉弟常数：

$$F = 96500 \quad J/V$$

因此反应（3.47）的吉布斯自由能为：

$$\Delta G_r^{\circ} = 1 \times 23.1(-0.23) = -22.195 \quad kJ$$

据反应ΔG_r°值判断该反应为正向进行。（应用反应物与生成物ΔG_f°总和相减的方法可以求得相同的ΔG_r°值。）

为了确定在任意态条件下反应的电位，将化学反应等温方程式代入（3.54）式，经整理得：

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c_{氧化态}}{c_{还原态}} \tag{3.55}$$

称为能斯特（Nernst）方程。由式可见，任意态反应的氧化-还原电位E是绝对温度T和反应生成物与反应物浓度比值的函数。设温度为25℃，代入各物理常数并变换为常用对数式如下：

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n}\log\frac{c_{氧化态}}{c_{还原态}} \tag{3.56}$$

反应的氧化-还原电位E与反应平衡常数K的关系可将（3.54）式代入(3.56)式求得：

$$E_0=\frac{\Delta G}{nF}=-\frac{2.303RT\log K}{nF}=-\frac{0.059}{n}\log\ K \qquad (3.57)$$

由（3.55）、（3.56）、（3.57）关系可知反应的氧化-还原电位随生成物（氧化态）和反应物（还原态）浓度之比的变化而改变。以反应（3.47）为例，当反应初始态$[Fe^{3+}][V^{4+}]/[Fe^{2+}][V^{5+}]=1$时，$E_0=-0.23V$；反应进行的后期，当$[Fe^{3+}][V^{4+}]/[Fe^{2+}][V^{5+}]=100$时，代入（3.56）式得：$E=E_0+0.059/n\log 2=-0.112V$。因此$E<E_0$，更接近平衡态E＝0。E是化学反应接近平衡态程度的度量，因此也是反应强度的标度。由计算结果可见，反应后期随生成物浓度的增高，反应E值降低，则反应强度减慢。

由（3.55）式可见，氧化-还原反应的E值是温度的函数，其关系式为：

$$E=\frac{\Delta H-T\Delta s}{nF} \qquad (3.58)$$

此外，氧化-还原反应的E值还受体系pH值控制（对有H^+或OH^-参加的反应而言）。同时当反应物或生成物的存在形式发生变化时，E值将发生截然变化。

2．pH—Eh相图　以Eh为纵座标，pH为横座标，图示氧化-还原反映的E与pH的关系。作图法是首先根据不同存在形式建立氧化半反应方程，查表或通过计算反应ΔG，求算E_0；按反应方程中出现的H^+或OH^-关系代入能斯特方程，得E和pH关系具体表达式，作图。举铁的氧化半反应为例说明作图法如下：

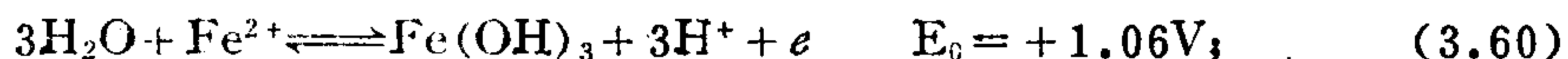
1）pH<2，在强酸性介质中铁呈简单阳离子存在于溶液中，氧化半反应方程式为：



$$Fe^{2+}\rightleftharpoons Fe^{3+}+e^- \qquad E_0=0.77V \qquad (3.59)$$

反应式中不出现H^+或OH^-，因此该反应E与pH无关，在纵座标Eh＝0.77V点作平行横轴的直线，直线上$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]=1$，即图中Eh＝0.77的水平线是Fe^{3+}和Fe^{2+}离子优势场的分界线，直线上方$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]>1$为Fe^{3+}的优势场，线下方为Fe^{2+}的优势场。

2）pH＝2—10，在pH>2—4的介质中（取决于溶液中Fe^{2+}的浓度）Fe^{3+}变得不稳定，形成$Fe(OH)_3$沉淀，而Fe^{2+}仍以离子形式存在，其氧化半反应方程为：



$$3H_2O+Fe^{2+}\rightleftharpoons Fe(OH)_3+3H^++e \qquad E_0=+1.06V; \qquad (3.60)$$

代入能斯特方程：$E=1.06+0.059\log[H^+]^3/[Fe^{2+}]$ (3.61)

此式表明反应的E是$[H^+]$和$[Fe^{2+}]$的函数，为讨论E和pH的关系，给定不同的$[Fe^{2+}]$可以计算出一组方程，（图3.9上的一组虚线）如下：

$$E=1.06-0.177pH,\ [Fe^{2+}]=1mol;$$

$$E=1.47-0.177pH,\ [Fe^{2+}]=10^{-7}mol;$$

由上式可见，给定$[Fe^{2+}]$时E与pH呈线性函数关系，斜率为0.117，不同铁浓度下可得一组截距不同的斜线，$[Fe^{2+}]$愈高则截距值愈低，即在更低的pH条件时便开始析出$Fe(OH)_3$，相反在低$[Fe^{2+}]$体系中，Fe^{3+}离子有可能在更宽的pH值范围内存在。

3）pH>10，溶液中Fe^{2+}也转变为$Fe(OH)_2$半反应式为：



$$Fe(OH)_2+OH^-\rightleftharpoons Fe(OH)_3+e^- \qquad E_0=-0.56V, \qquad (3.62)$$

代入能斯特方程，得：

$$E=-0.56+0.059\log\frac{1}{[OH^-]}=0.27-0.059pH \qquad (3.63)$$

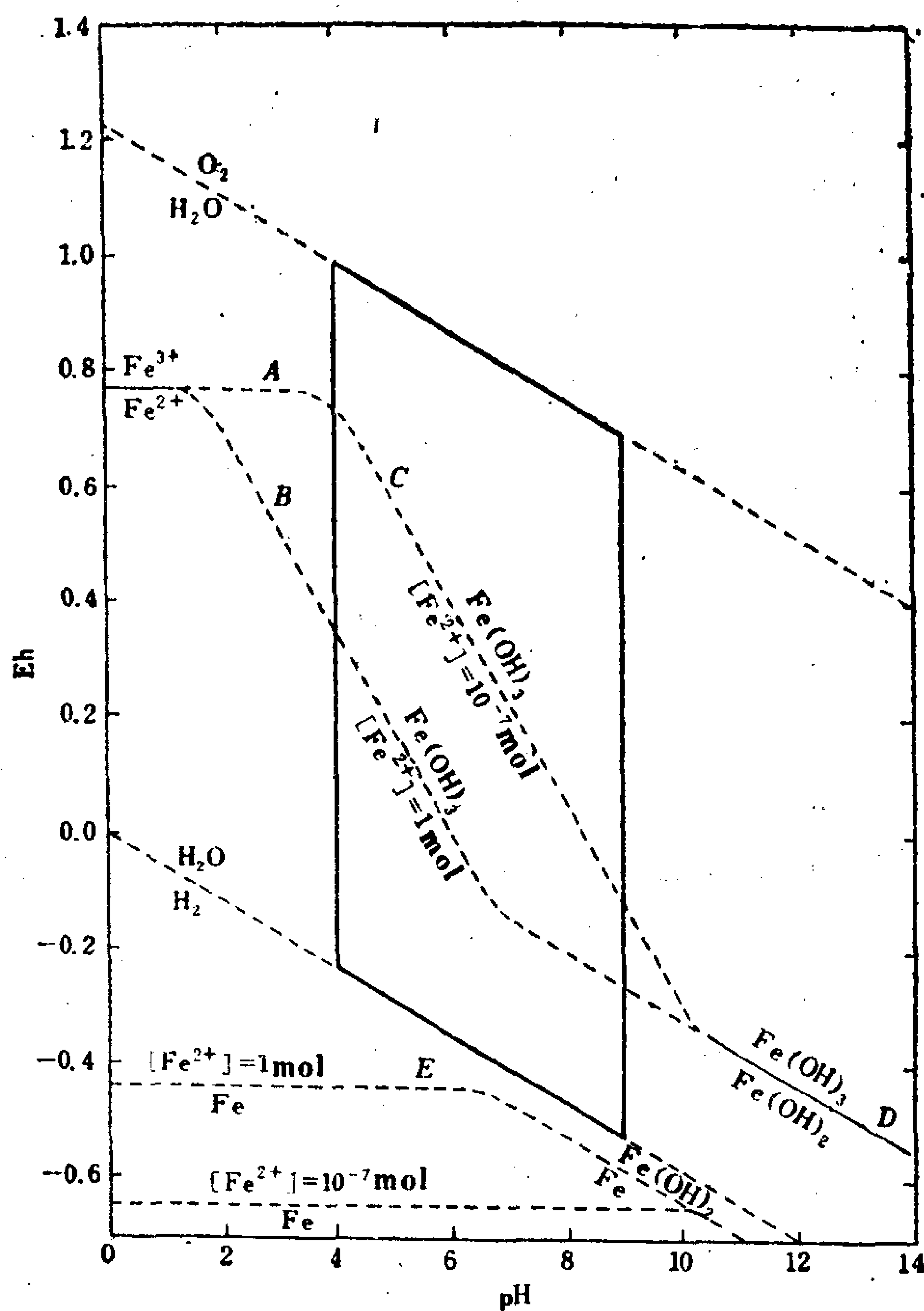


图 3.9 铁的pH—Eh相图

（据克劳斯科普夫，1979）

为一条斜率较小的直线，如图3.9直线D。

图3.9中的粗线四边形范围为自然界常见的pH＝4—9，和Eh为H_2O的稳定场的上下限。由图可见，铁在自然界常见的pH，Eh值范围内最主要的氧化-还原反应形式为$Fe^{2+} \longrightarrow Fe(OH)_3$，因此在偏酸性和还原性条件下呈溶解态迁移，而在碱性和氧化环境中呈$Fe(OH)_3$沉淀。

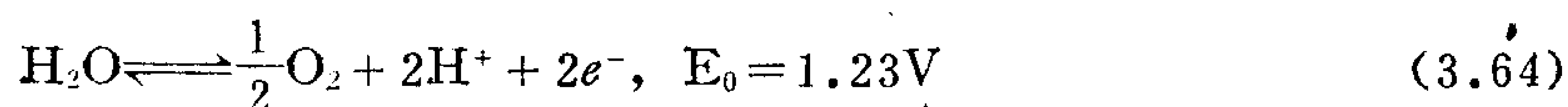
应用pH—Eh相图可以根据能斯特方程定量地计算自然氧化还原反应的Eh条件和pH影响规律。应用类似的作图方法计算了常见其它金属元素的pH—Eh曲线。

3.3.3 环境的氧化-还原电位Eh

被考查的反应以外的物质统称为环境。环境的氧化-还原电位指体系中大量存在的组分的氧化-还原反应的E值，通常用Eh标示。在复杂的自然体系中，同时存在几种组分的氧化-还原反应，根据电化学原理，作用的结果总体体系的电位Eh，取决于其中占主导地位的过剩组分的氧化-还原电位，称为环境的氧化-还原电位。如与大气接触的各种地表环境中O_2是过剩组分，而在局部环境中，氧分压控制环境的氧化-还原电位。如在开阔的海面及表层水中$p_{O_2}=0.21$，则Eh＝＋0.3V；在海底有机质堆积区为缺氧环境，强还原性有机质占主导地位；Eh≅－0.6V，($p_{O_2} \cong 10^{-100}$)。体系中的过剩组分对其他氧化-还原反

应来讲，可以认为有充分的物质来源，可无限量地提供反应物，造成该体系呈相对稳定的Eh。

1．自然氧化-还原环境的极限　地壳中极端的氧化-还原条件界限可由水的稳定场确定。强氧化条件的上限由H_2O分解为O_2的反应的E值决定，方程式为：



$$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-,\quad E_0 = 1.23V \tag{3.64}$$

代入能斯特方程，并以大气$p_{O_2}=0.21$代入得：

$$E = 1.23 + 0.03\log[O_2]^{\frac{1}{2}}[H^+]^2$$
$$= 1.23 + 0.03\log[0.21]^{\frac{1}{2}} + 0.059\log[H^+]$$
$$E = 1.22 - 0.059pH \tag{3.65}$$

式（3.65）为一条斜率为0.059的斜线，见图3.9。该直线为H_2O稳定的上限。其地球化学意义是，一旦地壳中$E_0>1.22V$的半反应的氧化态物质出现，如O_3等，便会立即与水反应，按（3.64）式将H_2O分解释放出O_2。但H_2O是地壳中丰度高的组分，作用结果只能是把强氧化剂O_3耗尽，因此H_2O的稳定场控制了地壳中氧化条件的上限。地壳氧化-还原条件的下限为H_2O的还原反应：



$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-,\quad E_0 = 0.00V \tag{3.66}$$

代入能斯特方程：

$$E = -0.059pH - \frac{0.059}{2}\log p_{H_2} \tag{3.67}$$

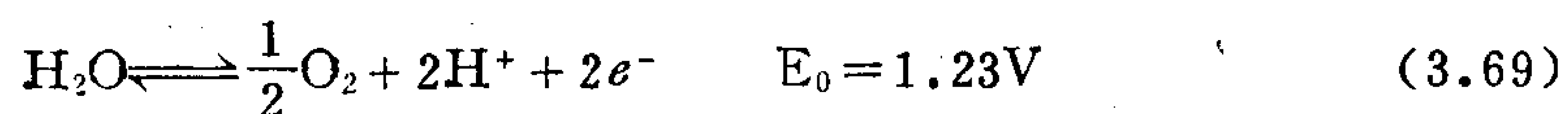
设$p_{H_2}=1\times10^5Pa$，，为地壳中最强的还原环境，代入上式得：

$$Eh = -0.059pH \tag{3.68}$$

该直线见图3.9，为H_2O稳定场的下限。同理，地壳中如果出现E_0值低于（3.66）式的半反应的还原态物质时，如自然铁，则会迅速与H_2O发生反应，使之分解放出H_2。反应结果必将耗尽体系中的强还原剂自然铁，而保持地壳的高于（3.66）式的Eh环境。地壳中的H_2O对超越极限的还原态物质是氧化剂，对于超越极限的氧化态物质是还原剂，H_2O的稳定范围控制了地壳中元素可能的价态。

如表3.7中所列，在反应$H_2\to H^+$以上的各半反应中的还原态物质（如U^{3+}、Fe^0、Se^{2-}、V^{2+}、Sn^0等），以及排列在$H_2O\to O_2$反应之下的各半反应的氧化态物质（Cr^{6+}、Pb^{4+}、Cl^0等）在地壳范围内部是不稳定的。

2．Eh与氧分压的换算　地壳中氧是最富的阴离子，对所有的元素行为都有控制作用；游离氧和化合态氧的存在是支配一切氧化-还原反应的直接间接的因素。环境的氧化还原电位归根结底与氧的存在有关，并可以换算为p_{O_2}值。计算方法应用下列控制反应：



$$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad E_0 = 1.23V \tag{3.69}$$

代入能斯特方程：　$$Eh = 1.23 + 0.03\log[O_2]^{\frac{1}{2}}[H^+]^2 \tag{3.70}$$

把上式给定pH代入，计算出对应于不同氧分压的Eh值。pH＝0的计算公式为：$Eh=1.23+0.03\log[p_{O_2}]^{\frac{1}{2}}$；pH＝7时的计算公式为：$Eh=0.817+0.03\log[p_{O_2}]^{\frac{1}{2}}$。Eh多用于水溶液体系，并受溶液中$[H^+]$的影响，$p_{O_2}$应用范围较广，并可进行不同介质体系间的换算。计算结果见表3.7。

表 3.7 Eh与p_{o_2}的换算值

p_{o_2} (10^5Pa)	Eh (V)	
	pH = 0	pH = 7
0.2	1.22	0.817
10^{-5}	1.155	0.731
10^{-10}	1.08	0.667
10^{-20}	0.93	0.517
10^{-30}	0.78	0.37
10^{-40}	0.63	0.22
10^{-60}	0.33	-0.08
10^{-80}	0.03	-0.38
10^{-100}	-0.255	-0.668

3.3.4 氧化-还原反应的地球化学意义

自然氧化-还原反应对变价元素的迁移、共生、沉淀有重要控制作用；变价元素的价态组合及其浓度比值定量地指示地质作用的环境条件。

1. 氧化障与还原障　元素的变价使其化学性质截然改变；氧化-还原反应改变元素原有的迁移状态，在短距离内发生沉淀，称为氧化障或还原障。如 Fe、Mn、Cu、Eu、Tl等弱碱性元素在低价状态易于在水溶液中迁移，它们的高价离子具两性迁移能力弱，因此还原条件（不含H_2S的）有利于这类元素迁移，氧化作用导致沉淀。而另一类元素，如U、Mo、V、S、As等低价离子具两性易于水解沉淀，高价状态则形成易溶解于水的酸根络离子迁移，因此氧化作用导致这类元素迁移活化。S是典型的代表：氧化态的SO_4^{2-}是金属元素络合剂、携带剂，还原态S^{2-}是成矿元素的沉淀剂。

氧化-还原反应性质的差别导致共生元素间的分离，如Fe、Co、Ni、Mn的表生分离作用。

2. 根据矿物的共生组合推断作用的氧化-还原条件　地球化学中把常见的变价元素的价态及其相应矿物作为氧化-还原条件的标型物。根据标型矿物组合及某些矿物的不出现推测作用的氧化还原条件。由变价元素S、Fe的价态及其组合粗划分氧化-还原性质如表3.8。

谢尔宾那总结了标型离子Fe^{2+}和Fe^{3+}存在时可能出现的及不可能存在的其它离子的价态组合，见表3.9。

表 3.8 变价元素的标型价态及矿物组合

环　境	强还原	弱还原	弱氧化	强氧化
标型价态	Fe^{2+}、S^{2-}、Fe^0	Fe^{2+}、Fe^{3+}、S^0、S^{2-}	Fe^{2+}、Fe^{3+}、S^{4+}	Fe^{3+}、SO_4^{2-}
共生矿物	自然铁 黄铁矿 磁黄铁矿 金属硫化物	黄铁矿 金属硫化物 磁铁矿 菱铁矿 自然硫	磁铁矿 褐铁矿 菱铁矿 硫酸盐矿物	褐铁矿 针铁矿 硫酸盐矿物

表 3.9 酸性介质中某些元素离子价态与铁离子价态的关系

铁离子	共生离子	不能共生离子
Fe^{2+}	Ti^{3+}、Ti^{4+}、V^{3+}、V^{4+}、Mo^{4+}、Mo^{6+} Mn^{2+} Co^{2+}、Ni^{2+}、U^{4+}、W^{6+}、Pb^{2+}	V^{5+}、Cr^{6+}、Mn^{4+}、Co^{3+}、Pb^{4+} Ni^{4+}、IO_3^-、NO_3^-、SeO_4^{2-}
Fe^{3+}	V^{4+}、Ti^{4+}、V^{5+}、Cr^{3+}、Cr^{6+}、Mo^{4+}、Mo^{6+} Mn^{2+}、Mn^{4+}、Co^{2+}、Co^{3+}、Ni^{2+}、Ni^{4+}、U^{6+} IO_3^-、NO_3^-、SeO_4^{2-}、Pb^{2+}、Pb^{4+}	Ti^{3+}、V^{3+}、U^{4+}

盖瑞尔（R. M. Garrels, 1960）根据环境的氧化-还原条件和酸碱度的指示矿物的共生组合编制了半定量的pH—Eh表。该表把石英和方解石的出现和不出现作为划分环境酸碱度的标志矿物，从pH＝7和7.8两条线把环境划分为三格；又根据有机质（出现和不出现）障、铁、锰氧化物-碳酸盐障及硫酸盐-硫化物障三条线把环境的氧化-还原性质划分为四栏。从而将整个pH—Eh环境区分为10个区，各以特征的常见矿物组合为特征，见图3.10。该表适用于表生水溶液体系，对于风化壳，矿床氧化带，土壤以及沉积岩、成岩作用等都可以根据标型矿物组合半定量推断其形成的pH、Eh条件。例如：某一沉积地层为含黄铁矿碳质页岩，含黄铁矿达5%，有机炭1.0%，含有石英无方解石，归入⑨区，其pH＝7—7.8，Eh＜－0.2V；如此层中含有大量的方解石，而石英为少量则应划归⑩区，pH＞8，Eh＜－0.25V。

3．根据氧化态还原态比值定量估计作用的氧化-还原条件 O_2在25℃下地表水中的溶解度为3.16ml/100g水，与大气氧处于经常的平衡交换中，深水中O_2溶解度低。因此体系的Eh控制表生产物中变价元素的氧化态/还原态浓度比值，根据变价元素不同价态的浓度比可以定量估计作用环境的Eh或p_{O_2}。常用反应如下：



$$2O_2+CH_4=CO_2+2H_2O \tag{3.71}$$



$$2O_2+HS^-=SO_4^{2-}+H^+ \tag{3.72}$$



$$O_2+4Fe^{2+}+4H^+=4Fe^{3+}+2H_2O \tag{3.73}$$

有：

$$K_1=\frac{p_{CO_2}\cdot a_{H_2O}^2}{p_{O_2}^2\cdot p_{CH_4}},\quad p_{O_2}=\sqrt{\frac{p_{CO_2}}{K_1\cdot p_{CH_4}}} \tag{3.74}$$

$$K_2=\frac{[SO_4^{2-}]\cdot r_{SO_4^{2-}}\cdot a_{H^+}}{[HS^-]\cdot r_{HS^-}\cdot p_{O_2}^2},\quad p_{O_2}=\sqrt{\frac{[SO_4^{2-}]\cdot r_{SO_4^{2-}}\cdot a_{H^+}}{[HS^-]\cdot r_{HS^-}\cdot K_2}} \tag{3.75}$$

$$K_3=\frac{[Fe^{3+}]\cdot r_{Fe^{3+}}\cdot a_{H_2O}^2}{[Fe^{2+}]^4\cdot r_{Fe^{2+}}\cdot a_{H^+}^4\cdot p_{O_2}},\quad p_{O_2}=\frac{1}{K_3}\left(\frac{[Fe^{3+}]\cdot r_{Fe^{3+}}}{[Fe^{2+}]\cdot r_{Fe^{2+}}\cdot a_{H^+}}\right)^4 \tag{3.76}$$

式中K_1、K_2、K_3为各反应平衡常数。

对现代沉积物可以根据沉积物或水溶液中$[Fe^{2+}]$、$[Fe^{3+}]$浓度比值和pH值用简便的方法求Eh。设某一天然水溶液pH＝7，$[Fe^{2+}]=10^{-5}$mol，氧化反应方程为：$3H_2O+Fe^{2+}\rightleftharpoons Fe(OH)_3+3H^++e^-$，$E_0=1.06V$，代入能斯特方程，并将各已知值代入，计算得：

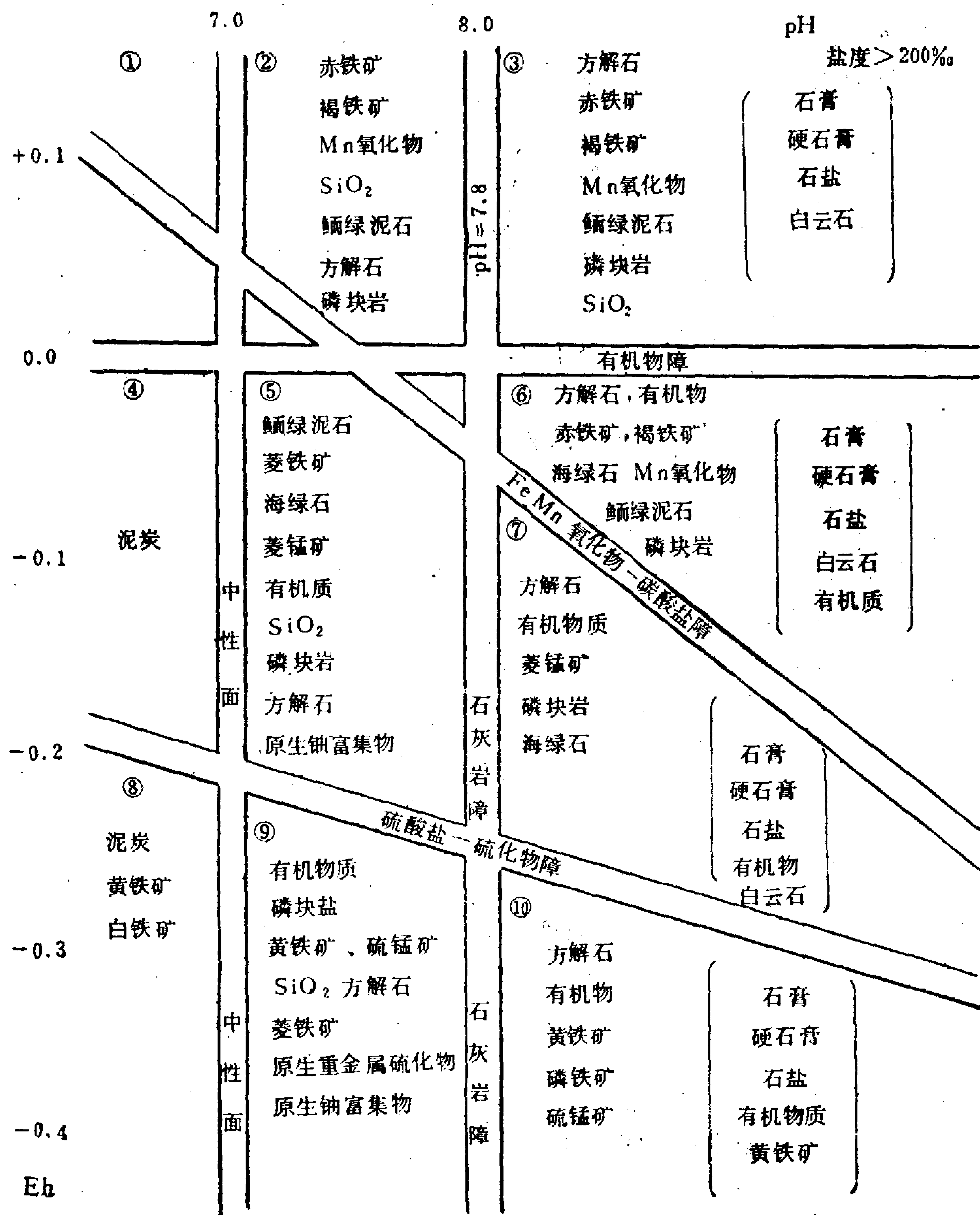


图 3.10 化学沉积矿物组合与pH—Eh关系图

（据盖瑞尔，1960）（方括号中为盐度S＞200‰时的矿物组合）

$$\mathrm{Eh}=\mathrm{E}_0+0.059\log\frac{[\mathrm{H}^+]^3}{[\mathrm{Fe}^{2+}]}$$

$$=1.06+0.059\log[10^{-7}]^3-0.059\log[10^{-5}] \qquad (3.77)$$

$$=0.116\mathrm{V}。$$

3.4 元素迁移的热力学控制

以上各节重点讨论了元素迁移的化学机制。地球化学作用是一种多组分多变度的复杂

体系。在给定物理化学条件下哪些反应能够进行，哪些不可能发生，过程总体演化的方向和产物如何？这些问题都需要通过进一步研究体系的各种状态函数的变化求得解决。热力学理论和方法的引入，为地质科学开拓了新的领域，使地质学向定量化、模型化的方向前进一步。

3.4.1 热力学在地球化学中的应用意义和方法

1．地球化学热力学 热力学是研究物质能量转化普遍规律的科学，化学热力学研究化学反应中能量的转化及其对反应过程的控制。根据热力学理论，一切化学反应不但有物质形态的变化，同时发生能量的转化和得失。如元素的化合、分解、交代作用，类质同象置换、同质多形转变、溶解、胶体吸附作用等，都伴生能量效应。自然发生的元素迁移都是自发进行，在一定的地质环境中某种迁移作用是否能够发生及其进行的方向和产物正是受这种能量效应所控制。因此，能量因素是自然化学反应（和物理过程）的躯动力。根据热力学基本原理和方法把自然化学作用限定为一定的体系，应用可直接测定的参量来估计反应的能量效应，定量或半定量地推算元素迁移的性质和物理化学条件，这是地球化学热力学的基本思想和方向。

历代地球化学家都十分重视这一领域，由戈尔德施密特在三十年代开创的以热力学三大定律为主要理论支柱，把地质作用模型化，应用体系平衡和化学反应的基本计量关系，定量估计地球化学作用的方向进展最显著。

初期应用热力学研究地质作用曾遇到地质作用平衡的不确定性、体系的开放性及多组分存在的复杂化等难点。经过几十年的努力针对自然化学体系的特殊性，在几个主要问题上取得了具突破性的进展。

1）自然化学反应平衡性的估计 经过地质学和地球化学大量观察研究确认，一部分岩石和矿石的形成确是达到了反应的平衡态，如岩浆岩、化学沉积岩、中级以上的变质岩、充填方式形成的热液矿脉等；其中矿物主要结构特点，如矿物颗粒之间的接触生长、镶嵌结构等都证明平衡共生关系。因此，依靠地质岩矿证据确认研究对象的平衡性是应用热力学方法的前提。

五十年代柯尔任斯基和汤姆逊提出的局域平衡理论为解决地质作用中的另一类平衡问题开辟了途径，他们把总体非平衡的过程分解为阶段的局部的平衡态，扩大了热力学的应用范围，如岩浆结晶的反应系列、矿物的环带结构、成岩、成矿和蚀变作用的多阶段性和分带特征、交代现象等都可以用局域平衡理论去处理。元素迁移的非平衡热力学解决途径也积累了一批资料（如赫格森等）。

2）对天然多组分复杂体系的研究方法 从早期戈尔德施密特应用相律研究变质作用开始，把复杂的成分区分为独立组分（形成独立相）的方法，以及柯尔任斯基区分活性组分和惰性组分都有助于合理地处理多组分体系。

对微量元素地球化学行为的热力学研究是近几年来突出的成果之一。计算中强调把纯相同固溶体相区别对待，萨克斯纳（1973）等解决了含有固溶体相体系的热力学计算问题。建立在亨利定律和能斯特分配定律基础上的共存相间微量元素分配的热力学研究专门处理微量组分的迁移行为。

自六十年代开始由赫格森开创的“质量迁移”理论在应用热力学原理处理复杂组分体系的领域内开辟了一个新的方向。他把体系中的多种组分分别列出可能发生的几组化学反

应方程（包括成矿反应和蚀变反应在内），应用反应之间的热力学和动力学制约关系用电子计算机模拟体系反应的进程，在一定近似程度上拟合自然地质作用。

3）地质作用的开放性和单向演化特性的研究　经典热力学只关心过程的始态和终态，对作用进行的步骤和途径不予考虑，地球化学针对自然作用特点进行了多方面的探索，力求描述地质作用的发展过程，已从不同的角度取得了一些进展。如应用局域平衡理论把地质全过程分解为多阶段平衡，以追索过程的演化。此外，对一个大的作用进程的特征区分为不同的模型，分别处理的办法也有助于定量描述地质作用进程的特征，如岩浆结晶分异作用的平衡结晶模型、分离结晶模型；部分熔融理论的平衡熔融和批次熔融模型等。

此外，应用热力学理论研究地深，地核中的物质状态（超高压体系），推断地球形成初期及地外星体的地球化学过程、研究水溶液中离子的行为、核素反应的机制、以及有机体系的化学反应等都取得了好的应用效果。

热力学理论和方法在地球化学中的渗透和拓展在某种程度上改变了地球化学的原有体系。遵循物质的赋存状态和运动规律为其所处环境条件的函数的基本观点，本书改变了按地质作用叙述元素迁移规律的体系，而将地球化学按包括温度、压力和介质性质在内的热力学体系进行划分如下：

① 常温常压水—岩体系

② 高温水—岩体系

③ 硅酸盐熔融体系

以上划分除指明了体系的温度、压力条件外还包含着各体系控制平衡的主导的流体相和量比。

应特别强调指出，热力学在地球化学中的应用还存在大量未解决的问题、困难和限制，这包括学科本身的限制、和适用范围。

1）热力学只研究反应进行的方向、限度，即可能性问题，不考虑反应的速率，这是用热力学计算逼近自然过程的一大限制，致使一些计算结果与实际观察现象存在矛盾。

2）由于地质作用具有环境变迁，遭受后期叠加演化的特点，严格讲热力学计算只适用于作用产物形成当时达到了反应平衡（反应速率足够快），而后期历史中平衡态被“冻结”的体系；即后期叠加作用反应速率缓慢未导致破坏初期平衡。这在实际工作中要求谨慎的选择和精细的操作。

3）地质作用化学环境的不均一性，如不同来源水的加入、围岩岩性的变化等给热力学计算带来难以克服的障碍。

4）天然含杂质矿物与根据纯化合物实验测得的热力学数据之间存在不可忽视的差异。

5）实验数据的限制，如对络合物、物质的熔融态、有机物等数据还不够齐全。

2．地球化学热力学的计算方法与步骤　在地质研究的基础上针对问题进行热力学计算，为了取得准确的计算结果，研究工作中选样应精细，测定应有足够的精度，并配以其它研究手段如包裹体、实验模拟等效果更好。热力学计算研究的重要前提是建立地球化学作用的化学模型，其方法要点是根据岩石学和矿物学观察确定有代表性的平衡共生的矿物组合或矿物之间的反应关系，建立化学反应方程，配平方程式，确定流体相(详见第3.1.2

节）。在此基础上对成岩成矿的物理化学条件和化学机制首先进行定性的分析，并针对需解决的问题确定进一步计算项目和方法。常规计算步骤根据栾世伟（1984）等的归纳可分为以下几步：

1）根据反应方程式中出现的相按其物态和多形变体查阅有关热力学数据表，取得各基本函数值，其中包括：标准生成焓ΔH_f°、绝对熵S_f°（或标准生成熵ΔS_f°）、标准生成自由能ΔG_f°、固相组分的克分子体积V_f°、等压克分子热容与温度之间的经验关系式：（$C_p=a+bT+CT^{-2}$），以及参与反应的流体相的活度系数或逸度系数等数值。

2）计算在标准状态下（$T=298$ K，$p=1\times10^5$Pa）的反应熵变（ΔS_r°）和焓变（ΔH_r°），固相体积的变化（$\Delta V_{s,r}^\circ$），以及等压克分子热容的变化（$\Delta C_p=\Delta a+\Delta bT+\Delta CT^{-2}$）。

3）根据计算精度要求，可以引入一些必要的假设条件。常用的有：$\Delta C_p=0$，$\Delta C_p=$定值；$\Delta V_p^T=0$，$\Delta V_p^T=$定值；$a=1$（矿物为纯固相时其活度为1）；以及简化运算设$\int_1^P \Delta V_{dp}=\Delta V_{(p-1)}$等。

4）以计算在任意温度、压力条件下吉布斯自由能公式为基本计算公式；再根据不同的假设条件，给以相应的简化，列出在任意温度、压力条件下化学反应的自由能值（ΔG_r^p）与T、p、a等变量的关系式。当反应达到平衡时$\Delta G_T^p=0$。代入已知的反应焓变、熵变等值，即可获得成因共生矿物组合平衡时温度与压力之间的函数关系，或温度、压力、逸度（或活度）之间的关系式。以此为基础，当已知成矿温度时便可求得成矿的压力，已知成矿的温度和压力时可求算成矿物质的活度。

5）根据所求得的$T—p$、$T—p—a$关系式，给出一组温度数值编制$T—p$、$T—a$、$T—f$等各种结构的相图。

以上是最基本的计算，在此基础上还可以进一步进行更复杂变量的计算。

目前已出版的中、外作者编著的《热力学数据手册》不下十几种。其中1985年出版的由林传仙等编著的《矿物及有关化合物热力学数据手册》是载入资料较多的一本。该手册中计算了84种参考元素、369种矿物和化合物及136种水溶液中的离子和中性分子的熵、生成热、生成自由能等高温热力学数据，以100K为间隔编表，较便于在实际地球化学研究和计算中查阅和使用。

3.4.2 矿物组合的稳定性与反应进行的方向

地质描述中常用的矿物稳定性的概念应给予进一步的明确：按照热力学的理解矿物的稳定性首先是对环境讲，一种化合物对所处的物理化学环境是否处于平衡态决定它是否为稳定。如热液还原条件形成的黄铁矿剥露到地表，因与大气氧接触变为不稳定的，迅速氧化为褐铁矿，但若风化作用处于富含有机质的土壤中，由于为还原环境黄铁矿仍可保持稳定而不受氧化。因此，脱离环境的稳定性是无意义的。同时，体系中任何一种矿物的稳定条件都包括一定的范围，称为稳定场，如锡石在表生环境的稳定场大于磁铁矿。地球化学中把稳定范围窄的矿物称为标型矿物，或指相矿物。其次，更严格地讲，矿物的稳定性应指一组矿物集合体而言。如即使单个矿物在一定条件下是稳定的，但把两种矿物加在一起就可能变为不稳定，如橄榄石和石英组合在任何温度条件下都不能稳定共生。可以形成固溶体的两种矿物混在一起也属于不稳定态，尽管单独存在是稳定的，如高温时ZnS—CdS便

是一例。因此，在热力学意义上讲稳定性应指体系的稳定性，即指包括所有组分和强度变量条件在内的体系平衡性。

体系的平衡状态就是该体系最稳定的状态，体系一旦达到这种最稳定状态就不存在改变状态的趋势了。相对于平衡状态而言的任何非平衡态都是不稳定的，这种不平衡性就导致体系自动调整自己的结构和状态，如自发进行化学反应而趋向新的平衡。但在自然界和实验中都观察到一种体系并未达到平衡，但几乎测量不出反应在进行的情况，其主要原因是反应速率非常缓慢，这种状态也称为准稳定态，其实质是一种非平衡态。

按照热力学的定义地质作用形成的产物除形成当时可能达到平衡的稳定态外，其余的条件下都是不稳定的即破坏了平衡的。随着外界条件的变迁，体系将进行各种反应以趋向新的平衡，尤其是当发生突变性的地质作用，如火山喷发、岩浆上侵、构造断裂及伴随的热液活动以及抬升剥蚀作用等，物理化学条件截然变化，引起的化学反应往往是强烈的。地球化学中最常应用吉布斯自由能ΔG、焓ΔH及熵ΔS等状态函数描述体系的状态，根据反应中这些函数的变化性质判断反应进行的方向和产物组合。反应自发进行的方向为：

$$(\Delta G)_{T,p}<0;\quad (\Delta H)_{S,p}<0;\quad (\Delta S)_{U,V}>0。$$

在给定的T、P条件下计算出反应进行的方向便可以予测稳定的矿物组合；相反根据观察到的矿物组合可以反推所研究体系的平衡条件。

例：在常压下橄榄石—石英组合不稳定性的热力学计算　岩石学观察证明，在各种产状条件的岩石中橄榄石、石英稳定共生都是不存在的；这一现象可由热力学计算从理论上证明，反应为：



$$Mg_2SiO_4 + SiO_2 = 2MgSiO_3 \tag{3.78}$$

镁橄榄石　石英　顽火辉石

对于只包括固相的反应$\Delta G=\Delta G^{\ominus}$，因此可以计算出反应（3.78）的$\Delta G^{\ominus}_T$受温度影响的关系式，并证明在有地质意义的温度变化范围内$\Delta G^{\ominus}_T<0$，则表明反应（3.78）只能自发正向进行，因而镁橄榄石—石英组合是不稳定的。

查表求得三个矿物的热力学数据如下：

矿　物	$\Delta H^{\ominus}_f$(J.mol^{-1})	$S^{\ominus}$(J､K^{-1}､mol^{-1})	$C^{\ominus}_p$(J､K^{-1}､mol^{-1})
镁橄榄石	-2170.370	95.200	118.490
石　英	-910.700	41.460	44.434
顽火辉石（斜顽辉石）	-1547.750	67.900	81.379

计算：

$$\Delta H^{\ominus}_T = 2\times(-1547.75)-(-2170.37)-(-910.7) = -14.43\quad kJ$$

$$\Delta S^{\ominus}_T = 2\times 67.9-95.2-41.46 = -0.86 J\cdot K^{-1}$$

$$\Delta C^{\ominus}_p = 2\times 81.379-118.49-44.434 = -0.167 J\cdot K^{-1}$$

应用近似计算法，设温度对$\Delta C^{\ominus}_p$的影响可以忽略，即ΔC_p=常数；并用$\Delta C^{\ominus}_{p,298}$值代替所有温度的$\Delta C_{p}$。将各数据代入计算反应自由能（$\Delta C^{\ominus}_p$=常数的）公式（3.3），

$$\Delta G_T^{\ominus}=\Delta H_{r,298}^{\ominus}-T\Delta S_{r,298}^{\ominus}-T\Delta C_p\left(\ln\frac{T}{298}+\frac{298}{T}-1\right) \tag{3.79}$$

$$=\Delta H_{r,298}^{\ominus}-T\Delta S_{r,298}^{\ominus}-T\Delta C_p(1+\ln 298)-\Delta C_p T\ln T-298\Delta C_p$$

代入各已知值经计算整理后得：

$$\Delta G_T^{\ominus}=-14380+1.978T+0.167T\ln T$$

计算结果表明，在橄榄石和石英可能以固相形式存在的温度范围（<1900 k）内，均有 $\Delta G_T^{\ominus}<0$，即在有地质意义的任何温度条件下反应（3.78）恒为正向进行，橄榄石—石英组合是不稳定的。

但应指出，本例计算结果只适用于常压条件和SiO_2呈α-石英态。实验证明，加热顽火辉石到1550℃±，则发生部分熔融反应，顽火辉石分解为固相镁橄榄石及SiO_2熔体，其反应为



$$2MgSiO_{3(s)} \rightleftharpoons Mg_2SiO_{4(s)}+SiO_{2(mel)} \tag{3.80}$$

即为反应（3.78）的逆反应，但产物并非镁橄榄石和石英组合而是熔相SiO_2，因此物质的存在状态改变，应按相应的参数式进行计算。

3.4.3 平衡态与平衡常数的计算

1．平衡判据和平衡体系的性质　地球化学过程自发地向着体系的熵增大和能量减小的方向进行。当熵达到极大值或吉布斯自由能、热焓等状态函数达到最小值时过程进行到了极限，此时体系达到平衡状态。对地质产物来讲，形成在该条件下稳定共生的矿物组合。因此，体系平衡态的热力学判据为：

$$(\Delta G)_{T,p}=0;\ (\Delta H)_{s,p}=0;\ (\Delta S)_{Q,V}=0,$$

对地质研究来讲，温度、压力是影响化学反应过程的最重要的宏观变量，吉布斯自由能是用来描述体系性质的最方便的状态函数。

体系处于平衡态具有一系列重要性质。饶纪龙（1979）归纳为以下四方面的热动平衡条件，也可以作为平衡态的标志：

1）热平衡条件　在体系的总体积和内能保持不变的条件下，反应中体系内部各部分间进行能量交换，根据熵增大原理，平衡时熵最大，$\delta s'=0$，则体系各部分的温度相等，简化表示为$T_1=T_2$。

2）力学平衡条件　体系处于平衡态时，其各部受到均一的压强。因此，平衡态的标志为体系各部分压强相等，即$p_1=p_2$。

3）相平衡条件　对于多元多相体系，当达到热平衡和力学平衡时，对于形成独立相的宏量组分的组分数和相数之间服从吉布斯相律关系，各相之间呈平衡共生而不发生化学反应。而对任一单独组分（包括宏量和微量组分）在各相之间的分配特征具有 $\mu_i^{\alpha}=\mu_i^{\beta}$ 的性质，即体系的相平衡条件为组分在各平衡相之间的化学位相等。

4）化学平衡条件　体系达到平衡态的基本特征之一是各产物和反应物活度的乘积之比为一常数，即平衡常数。而在某一相内如α相各组分的化学位及其计量系数之间存在下列关系：

$$\sum_{i,\alpha}\nu_{i,\alpha}\mu_i^{\alpha}=0 \tag{3.81}$$

式中$\nu_{i,\alpha}$为α相中组分i在反应式中的计量系数。

此外从化学反应的动力学特征上看，体系处于平衡态时，化学反应并非停止，可以看成是正向反应与逆向反应的速率相等，即

$$R_{正}=R_{逆}$$

2．反应平衡常数计算　作为复杂体系的自然作用平衡常数取决于反应的性质和T、p条件，同时控制体系中相关组分的浓度变化。计算反应平衡常数是基本的参数。化学反应等温方程式为：

$$\Delta G_r^{\ominus}=-RT\ln K_a \tag{3.82}$$

（3.54）式表示在平衡条件下反应自由能$\Delta G_r^{\ominus}$与T和K_a的关系，即可以通过计算T温度时的ΔG_r求得K_a。这一计算把自由能与体系中反应物和生成物的活度联系起来。方程式（3.54）还可以应用在反应中出现一或两种流体相时，研究平衡受流体相f或a控制的机制。如果使用于含有可变成分的（固溶体）固相反应，则可讨论温度对固溶体成分的控制规律。

考查任意态化学反应时，设Q代表活度商：

$$Q=\left(\prod_{i,a}a_{i}^{\nu_{i}^{a}}\right)_{任意态} \tag{3.83}$$

则有：

$$\Delta G_r=-RT\ln K_a+RT\ln Q=RT\ln\frac{Q}{K_a} \tag{3.84}$$

式（3.56）也是判断反应进行方向和平衡的标志。

由式可见：当$\frac{Q}{K_a}<1$时，$\Delta G_r<0$，反应正向进行；

当$\frac{Q}{K_a}>1$时，$\Delta G_r>0$，反应逆向进行；

当$Q=K_a$，即$\frac{Q}{K_a}=1$时，$\Delta G_r=0$，为平衡态。

现以黄铁矿和磁铁矿的平衡反应说明反应平衡常数的计算方法及其意义。列出化学反应方程式，配平方程、加入流体相，由[3.5]查出25℃（298K）及200℃（～500K）时各相的$\Delta G_f^{\ominus}$如下：

$$Fe_3O_4+3S_{2(g)}\rightleftharpoons 3FeS_2+2O_{2(g)} \tag{3.85}$$

$\Delta G_f^{\ominus}$	Fe_3O_4	$3S_{2(g)}$	$3FeS_2$	$2O_{2(g)}$	
298K	−1012.634	79.456	−160.23	0.000	$kJ\cdot mol^{-1}$
500K	−944.607	48.718	−150.61	0.000	$kJ\cdot mol^{-1}$

1）计算298K时的平衡常数：

$$\Delta G_{r,298}^{\ominus}=3\times(-160.23)+1012.634-3\times79.456$$
$$=+293.576kJ$$

$\Delta G_{r,298}^{\ominus}$为一高的正值，说明在25℃（$p_{O_2}=p_{S_2}=10^5Pa$）时反应强烈向左进行，黄铁矿被氧化为磁铁矿。将$\Delta G_r^{\ominus}$值代入化学反应等温方程式求平衡常数：（$R=8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$）有：

$$\ln K_{298}=\frac{-\Delta G_{r,298}^{\ominus}}{RT}=\frac{-293.576}{0.0083\times298}=-118.48$$

$$K_{298}=3.51\times10^{-52}$$

由于有：

$$K=\frac{a_{FeS_2}^3\cdot p_{O_2}^2}{a_{Fe_3O_4}\cdot f_{S_2}^3}=\frac{p_{O_2}^2}{f_{S_2}^3}=3.51\times10^{-52}$$

因此，反应进行的方向受O_2、S_2分压比值的控制。在地表条件下 $p_{O_2}=0.21\times10^5$Pa，代入上式求得：

$$p_{S_2}=\left(\frac{p_{O_2}^2}{3.51\times10^{-52}}\right)^{\frac{1}{3}}=\left(\frac{0.21^2\times10^{10}}{3.51\times10^{-52}}\right)^{\frac{1}{3}}=5\times10^{21}\ \text{Pa。}$$

计算结果表明，在地表25℃、$p_{O_2}=0.21\times10^5$Pa条件下反应(3.85)强烈向左进行，黄铁矿是不稳定的(磁铁矿也应进一步受氧化)。根据平衡常数计算在该条件下为保持磁铁矿—黄铁矿的平衡共生，要求$p_{S_2}=5\times10^{21}$Pa，这是不可能出现的条件。

2）计算500K时反应(3.57)的平衡常数

$$\Delta G_{r,500}^{\circ}=3\times(-150.61)+944.607-3\times48.718$$
$$=346.623\quad \text{kJ}$$

求平衡常数：

$$\ln K_{500}=-\frac{346.623}{0.0083\times500}=-83.373$$

$$K_{500}=6.19\times10^{-37}=\frac{f_{O_2}^2}{f_{S_2}^3}$$

用同样方法计算下列反应在200℃时的f_{O_2}：



$$2Fe_3O_4+\frac{1}{2}O_{2(g)}\rightleftharpoons3Fe_2O_3 \qquad (3.86)$$

$$f_{O_2,500}=3.45\times10^{-32}\text{Pa}$$

磁铁矿和赤铁矿的平衡反应只受f_{O_2}控制，200℃时平衡共生的$f_{O_2}=3.45\times10^{-32}$Pa



对反应：$$2FeS+S_{2(g)}\rightleftharpoons2FeS_2 \qquad (3.87)$$

有：$$f_{S_2,500}=5.25\times10^{-11}\text{Pa}$$

将以上三个反应联系起来考查，把后两个反应的平衡f_{O_2}和f_{S_2}代入磁铁矿—黄铁矿平衡常数式有：

$$K'_{500}=\frac{f_{O_2}^2}{f_{S_2}^3}=\frac{(3.54\times10^{-32})^2}{(5.25\times10^{-11})^3}=8.66\times10^{-28}$$

$$K'_{500}>K_{500}$$

由式得出结论，镜铁矿—磁铁矿与磁黄铁矿—黄铁矿四个矿物不可能同时平衡共生。但热液矿脉(200℃)中磁铁矿—黄铁矿的平衡共生组合是可能的，其形成条件是：$f_{O_2}=3.54\times10^{-32}$Pa，$f_{S_2}>5.25\times10^{-11}$Pa，或为：$f_{O_2}<3.54\times10^{-32}$Pa，$f_{S_2}=5.25\times10^{-11}$Pa，即需要按计算结果提高$f_{S_2}$或降低$f_{O_2}$，以达到$K'\to K$。按计算的平衡逸度值提高$f_{S_2}$，则磁黄铁矿不能出现，可能形成黄铁矿—磁铁矿组合含有镜铁矿；或按平衡逸度值降低f_{O_2}则镜铁矿不出现，形成黄铁矿—磁铁矿组合，含有磁黄铁矿。因此，平衡常数的计算有助于解释矿物共生组合关系和推断其形成条件。

3．平衡的移动　处于平衡态的地球化学体系当T、p条件或组分的f、a改变都能引起平衡的破坏，使平衡发生移动。其结果导致发生一系列化学反应，如矿物的溶解、沉淀、交代、多形转变等，其反应的方向是向着消除外来影响的方向进行，可由平衡常数变

化得到反映。

1）平衡常数K对温度的依存性　温度、压力和组分对平衡常数的影响可以通过这些变量对反应自由能的影响而进行计算。自由能与标准焓、熵的关系如下：

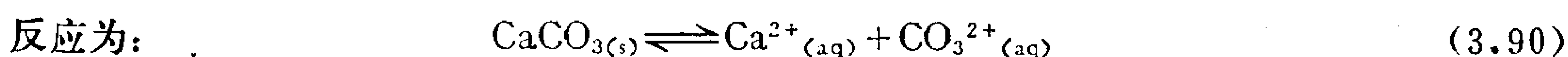
$$\Delta G^{\ominus}=\Delta H^{\ominus}-T\Delta S^{\ominus} \tag{3.88}$$

代入化学反应等温方程式，整理后得：

$$\ln K=-\frac{\Delta H_r^{\ominus}}{RT}+\frac{\Delta S_r^{\ominus}}{R} \tag{3.89}$$

由上式可见，平衡常数的对数是$T\cdot\Delta H_r^{\ominus}$和$\Delta S_r^{\ominus}$的函数，如果设$\Delta H_r^{\ominus}$及$\Delta S_r^{\ominus}$为常数（即$\Delta C_p^{\ominus}=0$）则上式中$\ln K$与$1/T$呈直线函数；对大多数化学反应来讲不能作这样的简化。以下以方解石的溶解作用为例讨论温度对平衡常数的影响：

反应为：



$$CaCO_{3(s)}\rightleftharpoons Ca^{2+}{}_{(aq)}+CO_3{}^{2+}{}_{(aq)} \tag{3.90}$$

表 3.11　标准态热力学数据（反应90）

组　分	$C_p^{\ominus}$ J、mol⁻¹、K⁻¹	$S^{\ominus}$ (J、mol⁻¹、K⁻¹)	$\Delta Hf^{\ominus}$ (kJ、mol⁻¹)	$\Delta Gf^{\ominus}$ (kJ、mol⁻¹)
方解石	83.47	91.71	-1207.37	-1128.842
Ca^{2+}(aq)	-27.61	-53.10	-542.82	-553.54
CO_3^{2-}(aq)	-403.3*	-56.90	-677.14	-527.90

资料据Robie等（1978）。

* 据Helgeson（1981）公式：$C_p=-318+1.55S°$计算得。

计算25℃，10^5Pa时的$\Delta H_r^{\ominus}$和$S_r^{\ominus}$

$$\Delta H_r^{\ominus}=[-542.83+(-677.14)]-(-1207.37)=-12.60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_r^{\ominus}=[-53.10+(-56.90)]-(91.71)=-201.71\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

将此值直接代入(3.60)式得：

$$\ln K=\frac{1515}{T}-24.26,\quad \log K=\frac{657.8}{T}-10.53$$

此式在$\ln K$-T图解上为一直线，如图3.11上$\Delta C_p=0$。

由图可见，方解石的溶度积与温度的关系要复杂得多。$\Delta C_p=0$的假设误差过大。进一步设$\Delta C_p=a$(常数)计算如下：先求$\Delta C_{p,r}$，

$$\Delta C_{p,r}=[-27.61+(-403.3)]-83.47=-514.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

将$\Delta C_{p,r}$及$\Delta H_r^{\ominus}\cdot\Delta S_r^{\ominus}$代入(3.59)式，整理得：

$$\log K=169.40-\frac{7351.7}{T}-61.869\log T \tag{3.91}$$

见图3.11中$\Delta C_p=a$的曲线。由比较可见，在有固相和溶解相同时存在的体系内，计算溶度积常数必须考虑热容。

图中还给出了普鲁沫（Plummer et al,1982）等实测的方解石的溶解度曲线，与热力学计算结果比较接近。据拟合方程式，方解石溶解反应$\Delta C_{p,r}$也并非为常数，而是T的函数，为$\Delta C_p=a+bT$。

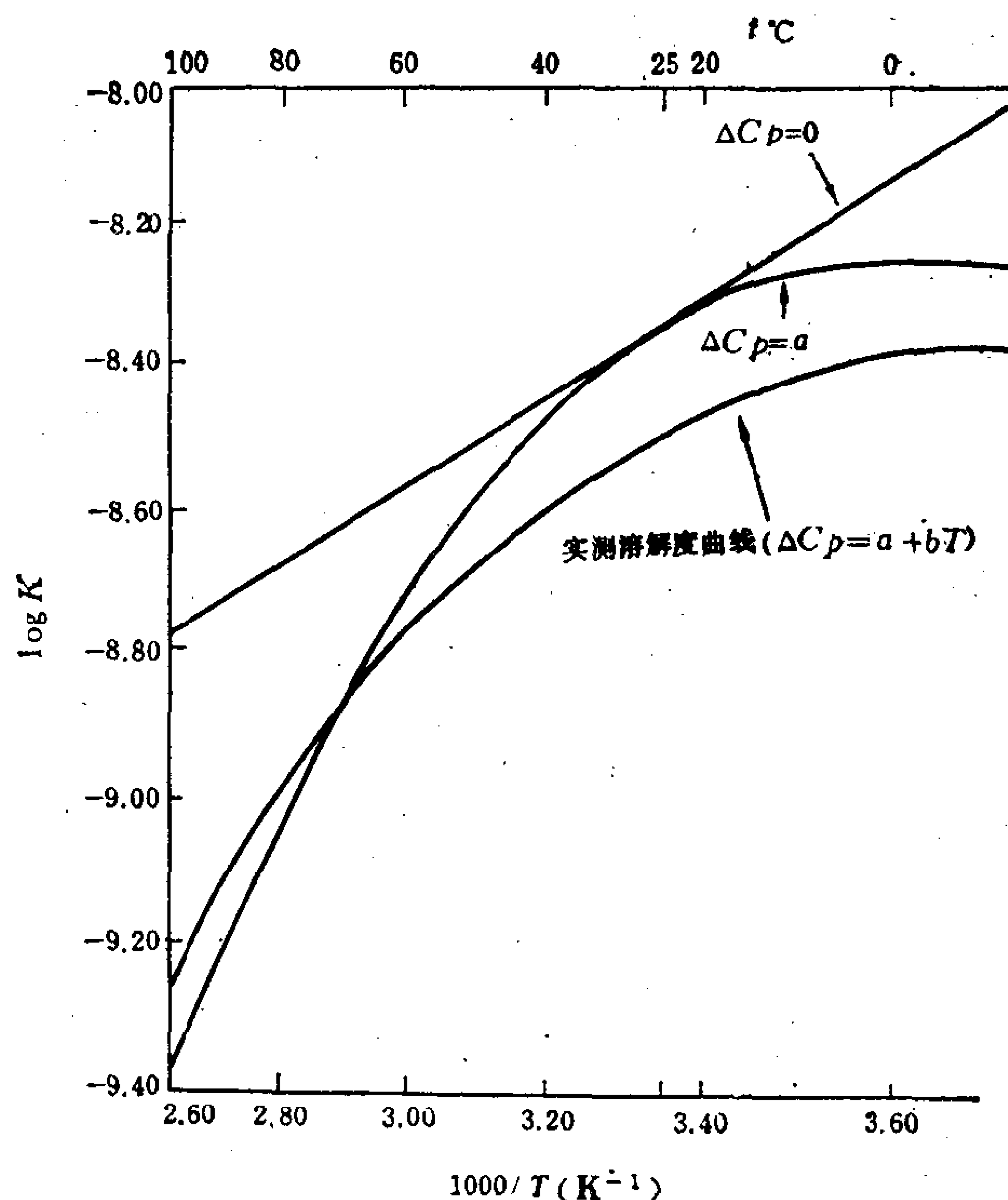


图 3.11 方解石的溶解度与温度的关系

(据Nordstrom等，1985)

2）平衡常数的压力依存性 压力对反应自由能的影响关系式如下：

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_r)}{\partial p}\right)_T=\Delta V_r \tag{3.92}$$

代入化学反应等温式有：

$$\left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial p}\right)_T=-\frac{\Delta V_T^{\ominus}}{RT} \tag{3.93}$$

将上式求积分得：

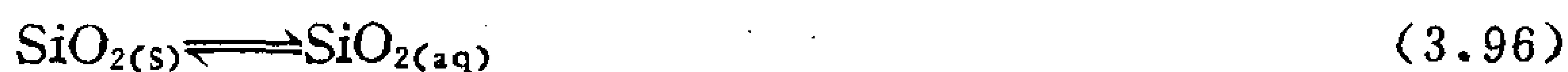
$$\ln K_{p_2}-\ln K_{p1}=-\frac{\Delta V_r}{RT}(p_2-p_1) \tag{3.94}$$

假设反应体积的改变ΔV_r不因压力改变(为常数)。考查SiO_2溶解反应：



$$SiO_{2(s)}+2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_{4(aq)} \tag{3.95}$$

由(3.94)式为计算反应平衡常数受压力影响的变化需要取得ΔV_r的数据。为此赫格森把反应(3.95)分解为两步进行：



$$SiO_{2(s)} \rightleftharpoons SiO_{2(aq)} \tag{3.96}$$



$$SiO_{2(aq)}+2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_{4(aq)} \tag{3.97}$$

据 Walther和Helgeson((1977)：

$V^{\ominus}{}_{SiO_2(s)}=22.688cm^3$，$V^{\ominus}{}_{(aq)}=13.6cm^3$，

$\Delta V_r=13.6-22.688=-9.088$

代入（3.64）式得：$\ln K_{p_2}=\ln K_{p_1}+\frac{0.109(p_2-p_1)}{T}$

$$\log K_{p_2}=\log K_{p_1}+\frac{0.04747(p_2-p_1)}{T}$$

由式可见增高压力将提高石英的溶解度。

3.4.4 地球化学相律

热力学相律表述了平衡状态下和平衡过程中，体系的相数与热力学组分数的关系。相通常指体系中性质和成分相同，可以用同样的相状态方程式描述的部分物质。热力学组分为构成平衡体系中各相所需之独立物质的最小数目，也称为独立组分。为确定体系所需之独立可变的强度变量的最大数目，称为自由度。体系处于平衡态时，体系的相数（Φ）、独立组分数（K）和自由度数（F）之间存在严格的关系：$F=K-\Phi+2$，称为吉布斯相律。

根据热力学理论，目前大多数地球化学家把“矿物共生”理解为在平衡体系中同时形成的矿物组合，因此“共生矿物”有平衡共存相的意义，以区别于更广泛意义上的“矿物组合”。本节重点介绍地球化学相律。

1．戈尔德施密特矿物学相律　戈氏指出，在自然条件下，矿物常形成于一定的温度、压力变化范围，并在此范围内保持稳定。例如，钠长石—绿泥石—绿帘石组合在变质岩中可以出现在不同的变质条件下。这就是说：

$$F\geqslant 2,$$

因而

$$\Phi\leqslant K。\tag{3.98}$$

上式的意义是平衡共存的矿物数不超过组分数，此即戈尔德施密特矿物学相律。这一规律，是戈氏在研究接触变质现象时发现的。他观察到挪威奥斯陆地区的高温角岩（辉石角岩相）是由下列主要矿物组成：红柱石、堇青石、紫苏辉石、透辉石、斜长石、钙铝榴石、硅灰石、石英、正长石和黑云母。它们的化学成分可以用SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、FeO、MgO、CaO、Na_2O、K_2O和H_2O等十种主要氧化物来表示。在上述岩石中某些组分之间可以发生类质同象置换—Ti与Si，Na与Ca（在长石中），Fe^{3+}与Al（在堇青石中），Mg与Fe^{2+}。因而实际上只有六种独立组分：$(Si, Ti)O_2$、K_2O、$(Ca, Na)_2O$、$(Al, Fe)_2O_3$、$(Mg, Fe)O$、和H_2O。根据矿物学相律，平衡共存的矿物数不可能超过六种。奥斯陆地区各种高温角岩均由两种到六种主要矿物所组成，与矿物学相律的予测相一致。

上述地区的高温角岩中Na_2O只出现于斜长石中；SiO_2过剩，石英普遍存在；K_2O含量较高，正长石出现在每一个矿物组合中，因而该地区辉石角岩相中，其他矿物的各种可能的组合就可以简化为三组分系，用ACF图解来表示（图3.12）。正确选定独立组分和对于是否达到平衡态的正确判断，是成功地应用戈尔德施密特矿物学相律的两个重要前提。

2．柯尔仁斯基相律　柯氏（Д. С. Коржинский，1949）依据他所提出的组分差异活动性的原则，将组分区分为惰性组分和活性组分。其中惰性组分是在过程中以岩石中的质量为平衡因素的组分，在体系中它们的质量基本不变，因而对它们来说，体系是封闭的。活动组分则是以溶液中的化学位或浓度为平衡因素的组分，在过程进行时，它们可以在体系与环境之间进行交换，体系是开放的。

对于含有活动组分的体系，只将温度、压力考虑为外界条件显然是不够的，这里还应将活动组分的化学位（μ）或浓度（c）包括在外界条件之内。如果以$K_{и}$和$K_{п}$分别表示惰性和

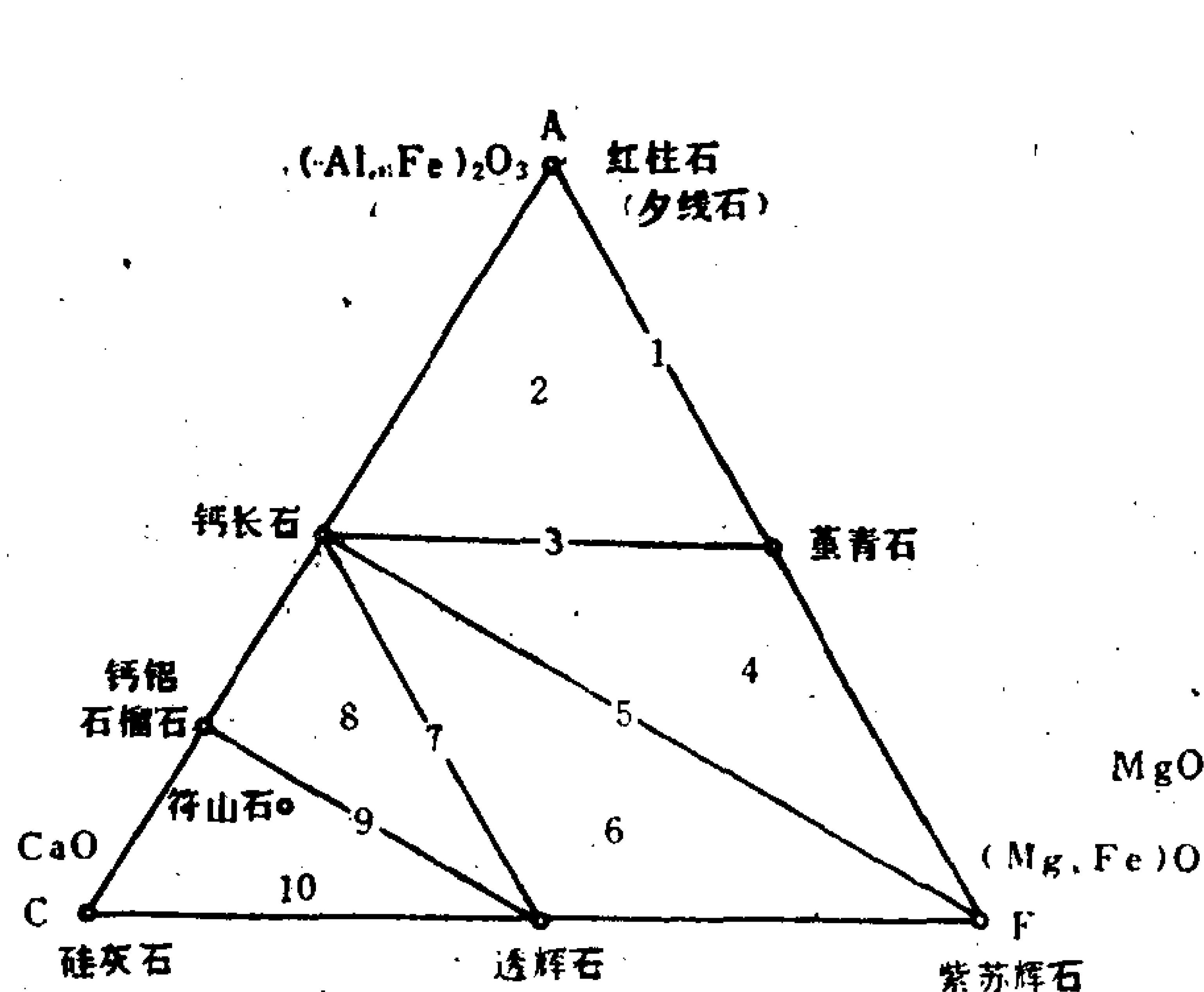


图 3.12 辉石角岩相的ACF图解

(SiO_2过剩)

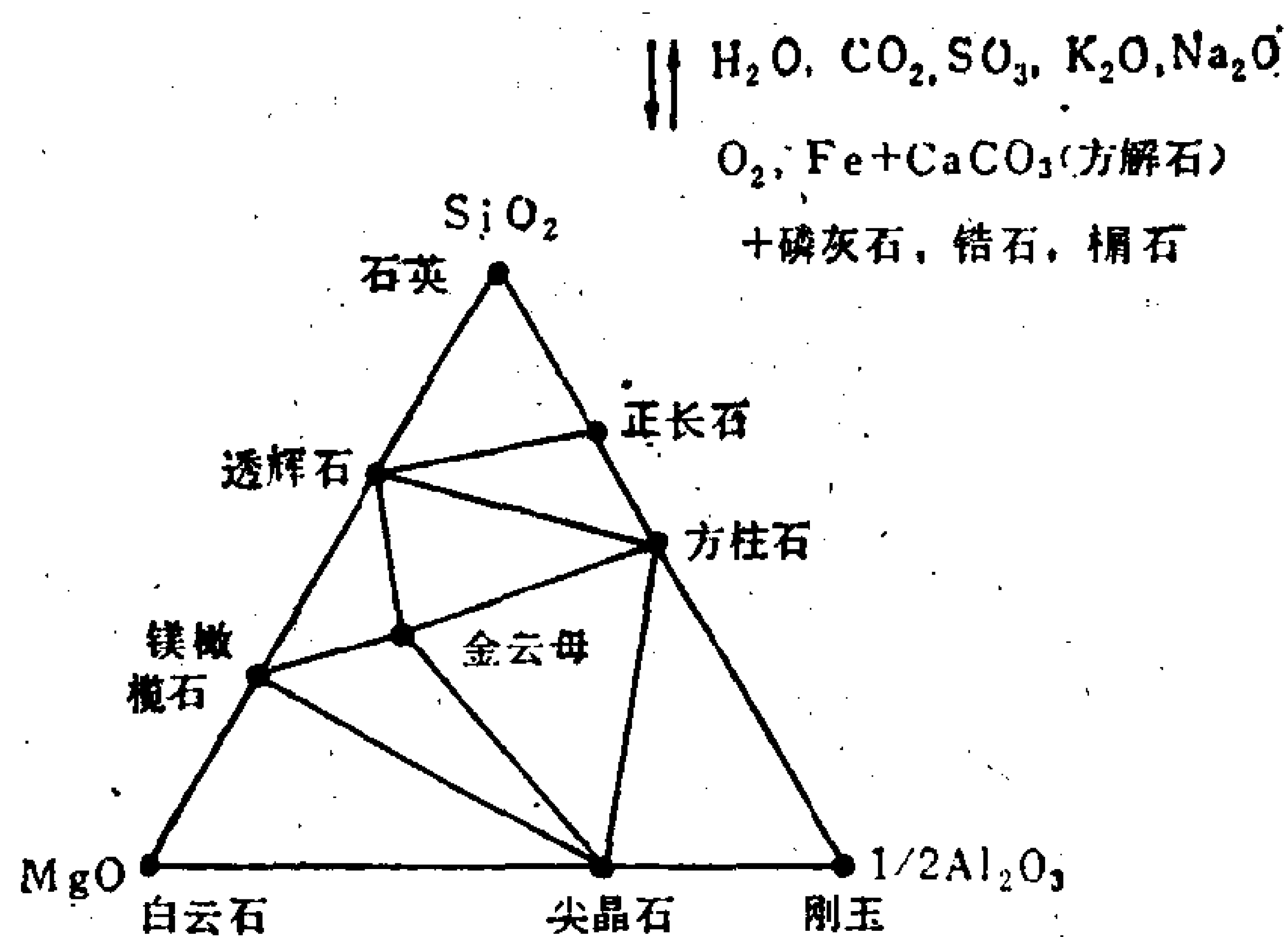


图 3.13 某地接触交代型金云母矿床的成分—共生图解

活动组分的数目，则：

$$K=K_{\text{и}}+K_{\text{п}}$$

$$F\geqslant K_{\text{п}}+2$$

$$\Phi=K+2-F=(K_{\text{и}}+K_{\text{п}})+2-F=K_{\text{и}}+K_{\text{п}}+2-(K_{\text{п}}+2)$$

$$\Phi\leqslant K_{\text{и}} \qquad (3.99)$$

上式用文字来叙述就是：在一定的T、P及活性组分的化学位μ的条件下，相互平衡的共存矿物数不超过惰性组分数。这就是柯尔仁斯基相律。

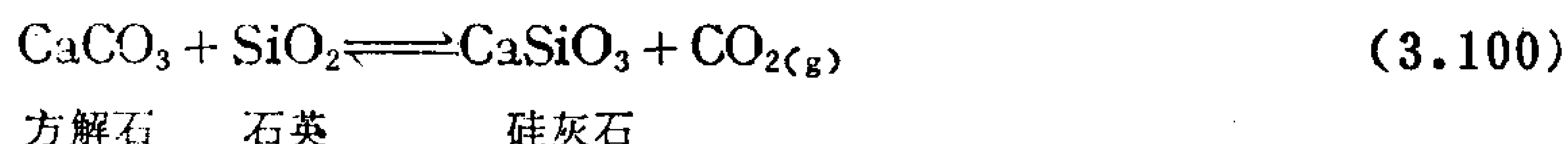
这一相律表明，平衡共存的矿物数只决定于惰性组分数而与活性组分无关。这样，就可以将具有活性组分的开放系统当作只有惰性组分的封闭系统来处理，因而大大简化了异常复杂的自然产物的共生分析工作。应用柯尔仁斯基相律时必须正确解决两个问题：(a)确定组分的相对活动性，区分活性组分与惰性组分；(b)判断共生矿物之间是否处于平衡状态。现在以某地形成于白云岩和伟晶岩接触带上的接触交代型金云母矿床为例，说明柯尔仁斯基相律的一般步骤：（1）划分成矿阶段；（2）区分活性组分与惰性组分。本例中组分按活动性递减的次序排列为：H_2O, CO_2, SO_3, Cl, K_2O, Na_2O, F, CaO, O_2, Fe, SiO_2, Al_2O_3, MgO, TiO_2。其中SiO_2、Al_2O_3、MgO、TiO_2（以及含量较少的P_2O_5和ZrO_2）为惰性组分，其余均为活性组分。（3）确定有效惰性组分，将惰性组分区分为：过剩组分、特殊组分（如ZrO_2、P_2O_5等形成付矿物）、混入组分（呈类质同象态置换）、和有效组分四类，（4）计算各种矿物中有效组分的分子数（或原子数）比率，并在三角形图解上作投影。只要确定各种矿物中三种有效组分的分子数比率SiO_2：$1/2Al_2O_3$：(Mg, Fe)O或原子数比率Si:Al:(Mg, Fe)就可以将各种矿物投影在三角形图解上，投影结果见图3.13。（5）根据矿物间的平衡关系，在图上相应矿物的图点间作联线。结果就将整个成分—共生三角形划分为若干小三角形，每一个小三角形都表示一种三矿物的共生组合。

3.4.5 热力学相图编制方法及其地球化学意义

通过热力学计算，可以编制出各种相平衡或相平衡关系图解。从这种图解中可以看到

矿物及其组合在不同热力学环境中的稳定场。结合自然界中出现的矿物和矿物组合及其相互间的关系，应用这类图解，就可估计成矿和成岩作用发生的物理化学条件。下面以硅灰石矽卡岩形成热力学研究为例说明热力学相图编制方法及其地球化学意义。

1．常温和高温条件下硅灰石形成反应进行的方向，其反应方程式如下：



$$CaCO_3 + SiO_2 \rightleftharpoons CaSiO_3 + CO_{2(g)} \qquad (3.100)$$

方解石　　石英　　　　硅灰石

1）10^5Pa，298K(25℃）时ΔG_r°的计算，查表〔3.5〕带入公式得：

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_{f.CaSiO_3}^\circ + \Delta G_{f.CO_2}^\circ - \Delta G_{f.CaCO_3}^\circ - \Delta G_{f.SiO_2}^\circ$$
$$= -1549.458 + (-394.375) - (-1129.0) - (-856.32)$$
$$= +40.987\text{kJ}。$$

2）10^5Pa，800K(527℃）条件的反应$\Delta G_{r.800}^\circ$：

$$\Delta G_{r.800}^\circ = -1409.935 + (-395.605) - (-100.329) - (-765.319)$$
$$= -39.892\text{kJ}。$$

计算结果表明，硅灰石形成反应在常温，10^5Pa条件下不能发生，($\Delta G_{r.298}^\circ > 0$)，反应向左进行，$CaCO_3$和$SiO_2$是稳定的共生矿物。但是计算证明，在高温（527℃）时，$\Delta G_{r.800}^\circ < 0$，反应向右进行，即可以形成硅灰石。计算结果与地质观察事实相一致。

2．反应的控制因素及$T-p$相图　根据热力学理论，在常温条件下反应（3.100)不是不可能向右进行。而是由于$\Delta G_{r.298}^\circ$的计算是在298K，10^5Pa，各组分浓度为1mol的标准状态的ΔG_f°数据计算的。(3.100)式是有一个气相的化学反应，计算所得$\Delta G_{r.298}^\circ$值包含着$p_{CO_2} = 10^5$Pa的条件在内，超过了平衡需要的压力。经计算表明在298K(25℃）时，反应（3.100）的平衡$p_{CO_2} = 10^{-7.183} \times 10^5$Pa。因此，做为只有一个流体相的反应来说，控制反应进行方向的主要因素是p_{CO_2}。

T和p对反应（3.100)的平衡控制关系可以通过克拉珀龙—克劳修斯方程进行计算。在本例特定情况（只有一个气相）下也可以通过求各种温度下平衡常数的途径计算$T-p$相图：

将$\Delta G_{r.298}^\circ$值代入化学反应等温方程$\Delta G_r^\circ = -RT\ln K$，求25℃时的反应平衡常数：

$$\log K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{2.303RT} = -\frac{40.987 \times 1000}{2.303 \times 8.3144 \times 298} = -7.183$$

得：$K = 10^{-7.183}$（式中　$R = 8.3144\text{J/K·mol}$）

由此：$K = 10^{-7.183} = \dfrac{a_{CaSiO_3} \cdot f_{CO_2}}{a_{CaCO_3} \cdot a_{SiO_2}} = p_{CO_2}$

（$a_{固相} = 1$，近似取$f_{CO_2} = p_{CO_2}$）

即在25℃时反应（3.100）要求的平衡$p_{CO_2} = 10^{-7.183} \times 10^5$Pa

同理，应用$\Delta G_{r.800}^\circ$值计算K_{800}值：

$$\log K_{800} = -\frac{-39.892 \times 1000}{2.303 \times 8.3144 \times 800} = 2.604$$

$$K_{800} = p_{CO_2} = 10^{2.604} = 401.79 \times 10^5\text{Pa}$$

由化学反应等温方程式可知：$\log K(=\log p_{CO_2})$与$\dfrac{1}{T}$呈线性关系，用以上两组数据作

图，应得一直线。温度由298K到800K，其$\log K = -7.183 — +2.604$，其中必经过O点，即$p_{CO_2}=10^5$Pa的点，经计算该点的对应温度为587K，即289℃。扩大T、p计算范围求出一条硅灰石形成反应四相平衡共存态的T-p曲线，如图3.14。

3．平衡移动分析与矿物共生组合　图3.14所示的硅灰石形成反应为由SiO_2—CaO—CO_2三组分构成的体系相图。其地球化学意义为：

1）曲线上为单变度线：线上$F=1$，$C=3$，代入相律公式：$\Phi=C-F+2=4$。因此，

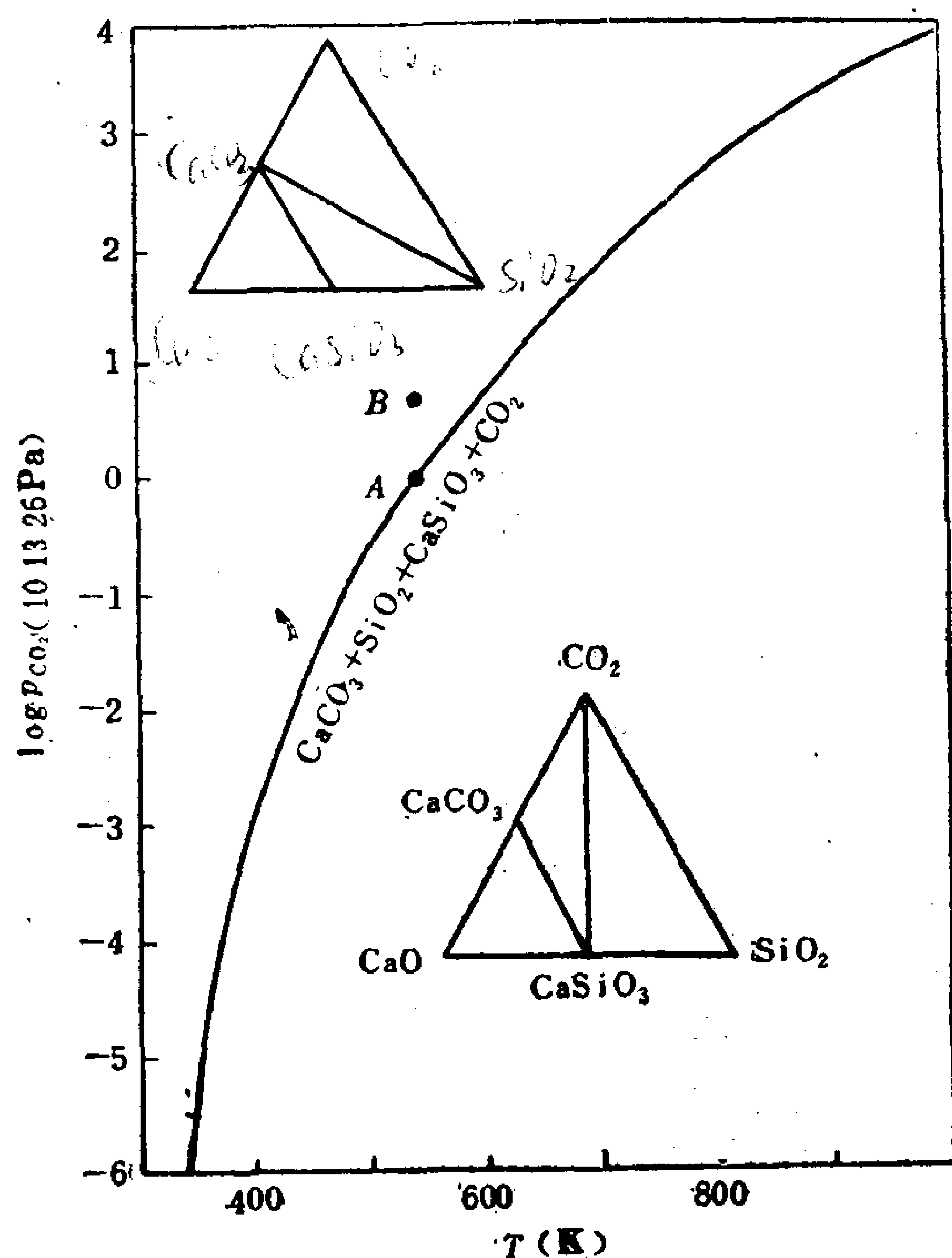


图 3.14　SiO_2—CaO—CO_2体系T-p相图

曲线为四相平衡共存的线，$\Delta G_r=0$。取线上任意一点如A，其$p_{CO_2}=10^5$Pa，则对应的$T=587$K，为保持四相平衡共存的T、p条件。

2）在曲线的左侧区为双变度区：$F=2$，$C=3$，

则：$\Phi=C-F+2=3$，即只能存在三个相。该区反应（3.100)的平衡移动方向如下：设取B点，该点$T=587K$，而$p_{CO_2}>10^5$Pa，即p_{CO_2}大于平衡所需之p_{CO_2}。代入化学等温方程（3.84）有：

$$\Delta G_{r,587}=RT\ln\frac{Q}{K},$$

因为$Q>K$，$\frac{Q}{K}>1$　$\therefore G_{r,587}>1$，因此反应不平衡，向左移动，方解石、石英共生是稳定的。根据相律计算，在此区应存在三个相，可能的组合为：$CaCO_3+SiO_2+CaSiO_3$

或：$CaCO_3+SiO_2+CO_{2(g)}$，

但不可能有：$CaSiO_3+CO_2$共生，如图3.14。该区T、p条件不利于硅灰石的形成。

3）在曲线的右侧亦为双变度区：$F=2$，$C=3$，

则有$\Phi=3$。该区内反应（3.100）仍为非平衡态，反应向右进行。为低压，或高温区。设在C点，其$p_{CO_2}=10^5$Pa，而$T>289$℃（589K），则代入（3.84）方程有：$Q<K$，$\frac{Q}{K}<1$，$\therefore \Delta G_r<1$，反应向右移动不平衡，同样为三个相，如图3.14。组合为：$CaCO_3+CaSiO_3+CO_2$

或为：$SiO_2+CaSiO_3+CO_2$

但不可能有：SiO_2+CaCO_3组合。因此有利于硅灰石的形成，反应正向进行彻底；可能把$CaCO_3$或SiO_2之一消耗殆尽，变成$CaSiO_3$。目前所能观察到的矿物组合为，除CO_2已呈气相损失掉以外，大量的硅灰石与方解石或石英之一共生组合，视二者在体系中的总量不同而定。

4．硅灰石矽卡岩形成的地质条件

据以上热力学理论计算可以推测硅灰石矽卡岩形成的地质条件如下：

1）有足够的$CaCO_3$和SiO_2物质供应，如石灰岩发育区，由热液带来SiO_2。或者在含硅质层的石灰岩中经热变质或区域变质作用也能形成硅灰石矽卡岩。

2）温度、压力条件：如图3.15所示，硅灰石不能在地表常温常压下形成，按照正常的地深增温率也不能形成硅灰石。必须有异常的高温，如热液活动或岩浆热变质作用才是硅灰石形成的有利条件。根据计算的T-p平衡曲线，把p换算成统一的深度坐标，并区分为$p_岩$和p_{H_2O}两种极端情况，求硅灰石反应的温度范围。其中p_{H_2O}相当于未成岩的充满孔隙水的沉积物，按静水压计算各深度的压力曲线，$p_岩$为致密的不透水岩石按深度计算压力曲线，如图3.15。实际地质情况介于二者之间。因此在一定深度上，因岩石的孔隙度不同，有一个平衡所需之温度范围，如设在5km地深，$p_岩=1500\times10^5$Pa，$p_{H_2O}=500\times10^5$Pa，则形成硅灰石所需要的温度为：$T=550$—700℃之间。

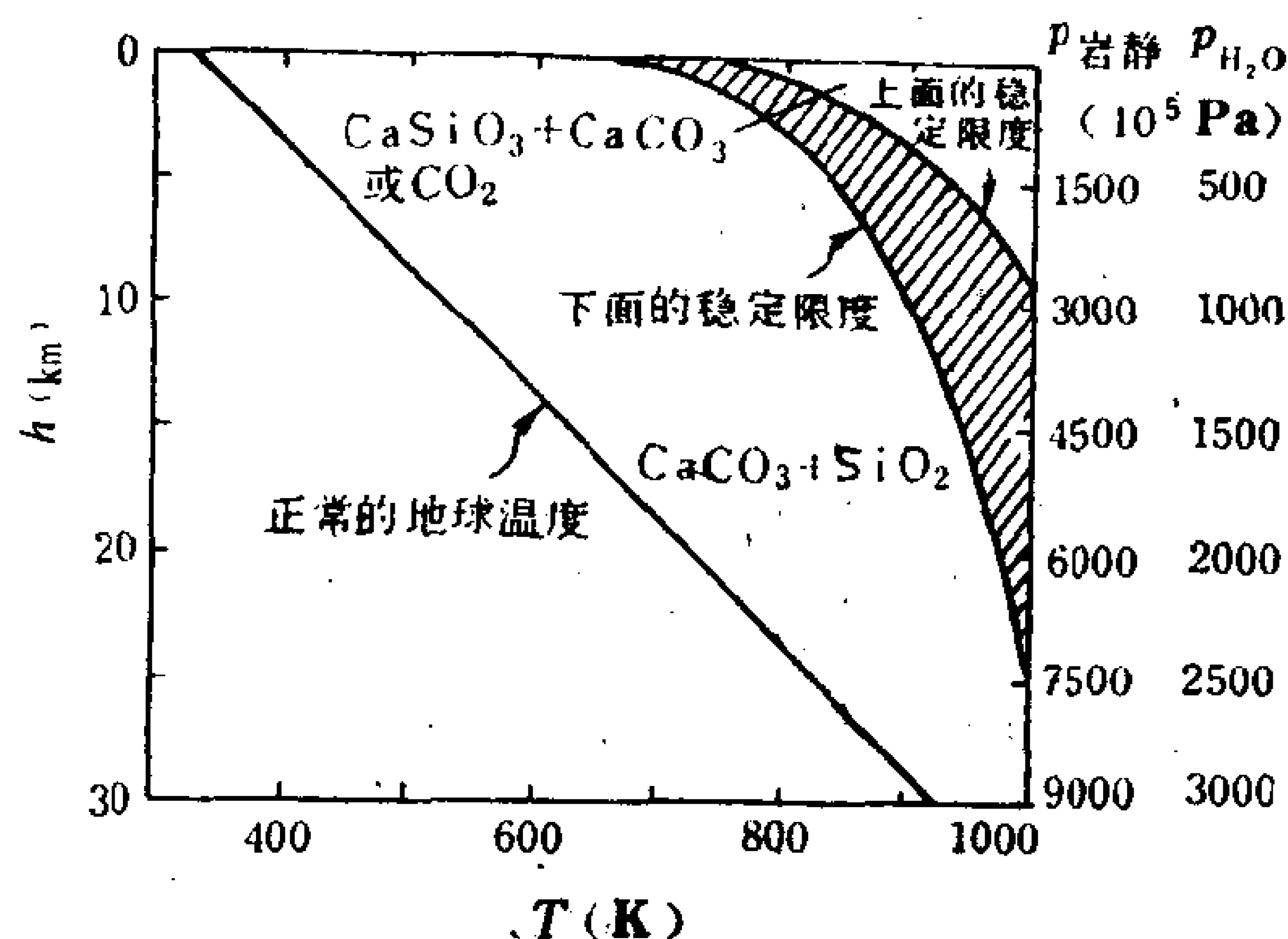


图 3.15 硅灰石矽卡岩形成的地质环境

3）动力学控制：四相平衡的稳定平衡态是一个极端的状态。自然界不可能有持续的平衡T-p条件，矽卡岩化过程中平衡将迅速向一侧移动。大片矽卡岩的形成则要求平衡向右移动，并且在一段时间保持动态的持续的正向反应。保持这种状态的条件是：反应中形成的CO_2不断地被移出，使体系中$p_{CO_2}<p_{CO_2平衡态}$，再加上连续地物质供应才能形成大规模矽卡岩体。使CO_2移去的地质条件，显然是发育的构造裂隙。

曾进行硅灰石合成实验：在封闭体系的高压釜中按计算的T-p条件进行实验，只能在石英、方解石物料颗粒上形成少量硅灰石。显然封闭体系中反应形成的CO_2分压很快超过了平衡压力，则反应将会逆向进行。如果在高压釜盖上装置气阀，使超过一定压力的CO_2由阀排出，实验结果反应进行彻底，试料全部变为硅灰石。

3.5 元素迁移的动力学控制

在地质研究中，时间效应经常是不予考虑的因素；一般的观念中许多地质作用是在悠久的时间内缓慢的进行，似乎有足够充裕的时间完成各种变化。这显然是不准确的。现代地质科学正在把时间因素作为考查地质作用的核心问题，地质构造运动进行的速率、作用的持续性，以及它们之间的相互制约关系，已成为深入认识各种地质过程的关键。

近年来，地球化学中关于自然化学反应动力学的研究正在把成岩成矿问题引向一个新的深度。地球化学早已发现，根据热力学理论计算应该发生的一些化学反应，自然界可能观察不到它们在进行，甚至在实验室条件下也难于实现；而一些按理论计算为不稳定状态的矿物或矿物组合，则可能长时间共存。如根据白云石矿物的溶度积$K_{sp}=10^{-17}$，正常海水中已达到饱和浓度100倍（1.2×10^{-15}），但是大量的地质观察从未肯定从海水中以化学沉积形成白云岩的现象，甚至通过实验的方法也未能成功地在低温条件下合成白云石。大多数研究者认为，地壳中厚层白云岩层是由富Mg^{2+}溶液交代先期形成的石灰岩的产物，或一部分是经生物化学作用沉积生成的。化学动力学研究证明，化学沉积白云岩是一个极其缓慢的反应，而在海水的Mg/Ca比值增高条件下交代原生方解石的反应则进行足够迅速。地球化学动力学研究加深了对自然反应本质的认识。

应用化学动力学原理研究地球化学作用表明，某一自然反应的发生常包含多个复杂的环节和步骤，而每一个反应环节又同时受许多因素控制。如一条矿脉的形成包括成矿物质的供给（常与某一化学反应有关）、矿质在热液流体中输运：扩散或渗滤作用、交代反应机制—络合物的分解、成核作用、晶体的生长等。每一个反应环节都有独立的作用机制和控制因素，互相之间也存在制约关系。包括各作用环节之间的速率、进程、持续时间等方面的相互衔接和良好的配合。形成一个大规模的富矿体，必须有各个作用环节的最佳条件的配合，并且持续足够的时间才有可能。因此地球化学动力学研究有利于深入考查成岩成矿作用的物理和化学机制，更接近客观实际地剖析自然地质作用。特别是对成矿条件的研究，可能更具有关键性的意义。

经典热力学不考虑时间变量，因此它只能解决地球化学反应进行的可能性、方向和限度等问题，不能解决反应的速率和途径，而后者则是地球化学过程可否发生的现实性问题。这些课题是化学动力学研究的内容。因此研究地球化学作用，还需应用化学动力学的理论和方法。近年来，物理地球化学分支取得了明显地进展，在应用动力学研究自然作用方面积累了一批重要成岩反应的速率方程和实验结果，复杂多相反应体系的动力学处理也前进了一步，对诸如扩散、成核、晶体生长等动力学机制的定量描述也得到深入。1983年A.C.Lasaga提出了“地质速率计”（Geospeedometry）的概念。然而应指出，目前这些新理论和新方法在地球化学实际问题中的应用还处于探索和积累资料的阶段。许多方面还不够成熟。本章着重介绍一些研究思路和一部分基础内容。

3.5.1 自然化学反应的速率与反应动力学进程

化学反应的速率一般指达到平衡态所需的时间。自然界发生的化学反应快慢程度极不相同，其间相差达数十级次。气态物质间的化学反应是在瞬间完成的、离子反应进行得相当迅速、自然复杂多相反应属扩散或成核控制型反应，一般进行非常缓慢，而矿物的失水

反应、亚稳态矿物的多形转变等则需要持续达数亿年而难达到平衡。

1．反应速率　化学反应动力学的最基本的出发点是“质点碰撞模型”。体系中参加反应的质点（离子或分子）作无规则的热运动，不断发生碰撞。只有两种质点相碰撞、相接触时才能发生化学反应。质点间碰撞的频率愈高，则该反应进行愈快；体系的温度升高，使质点热运动加剧，则将加速反应的进行。

从微观方面分解化学反应进行的步骤和历程称为反应机理。对于一项自然化学反应，其反应进程包括五个步骤：

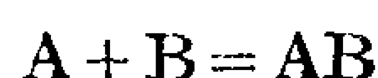
（1）反应剂由近区通过扩散作用移向矿物表面和晶格缺陷；（2）反应剂在矿物表面被吸附并发生离子交换；（3）反应质点化学状态的变化：化学反应是电子层之间的撞击，以及同时发生的电子转移。在这一过程中质点首先活化，然后电子传递，原子重新组合，形成新化合物。质点活化需要足够的能量，因此也构成化学反应的控制步骤。（4）反应产物从反应表面上被解吸；（5）反应产物通过扩散作用离开反应表面。

反应速率系指单位时间内，单位体积中反应物或生成物的量的变化。

反应速率：$R=(1/V)(\mathrm{d}n/\mathrm{d}t)=\mathrm{d}(n/V)/\mathrm{d}t=\mathrm{d}c/\mathrm{d}t$　(3.101)

因此，反应速率可以理解为反应物或生成物浓度随时间的变化率。

根据质量作用定律，在一定温度下，基元反应的速率与反应物浓度的乘积成正比，可用实验法测定其比例常数及浓度的方次。设有反应：



$$A+B=AB$$

其反应速率为：

$$R=-(\mathrm{d}C_R/\mathrm{d}t)=\boldsymbol{k}\cdot C_A\cdot C_B \quad (3.102)$$

称为反应速率方程。$\boldsymbol{k}$为反应速率常数，其单位与反应物的浓度单位和反应级数有关。常数$\boldsymbol{k}$与温度有关，是化学反应的动力学常数。

对于复杂的多步化学反应，反应速率方程应有以下通式：

$$R=(\mathrm{d}C_R/\mathrm{d}t)=\boldsymbol{k}C_A^m\cdot C_B^n \quad (3.103)$$

式中m和n为反应级数。

反应速度与温度具有依存性。温度升高体系中质点运动的速率加大，提高活化率，从而增加反应速率。早期，范特荷夫曾根据实验观察提出：温度每升高10℃化学反应速率增高2—4倍的规律。阿伦尼乌斯（Arrhenius）指出，升高温度通过增高反应速率常数的因素加大反应速率，$\boldsymbol{k}$随温度的变化服从指数关系，称为反应速率的指数定律：

$$\boldsymbol{k}=A\cdot \exp(-E_a^*/RT) \quad (3.104)$$

式中：A为频率因子，E_a^*为反应活化能，将（3.72）式取对数得：

$$\log\boldsymbol{k}=\log A-E_a^*/2.303RT \quad (3.105)$$

(3.105)式为一直线方程，若将$\log\boldsymbol{k}$与$1/T$相应值作图得一直线，其斜率为$-E_a^*/2.303R$，直线截距为$\log A$。E_a^*、A都是与反应性质有关的参数。

2．反应机制与速率方程　地球化学中常见的气—固、液—固、气—液、固—固反应都属于复杂多相反应。其特点是，反应主要在两相的界面上发生，许多影响反应速率的因素都与界面的面积，界面上反应物的浓度，以及界面的性质有关。如反应物必须不断向界面上扩散，生成物则需从界面上移去。因此，复相反应的速率大多决定于反应物的扩散速率。通常，固、液相内物质的扩散速率是很缓慢的。但如果是气—气反应或一部分

气一液反应，则由于气相物质扩散速率较大，总体过程的速率取决于界面上的反应速率。

举长石蚀变反应机制及反应速率的计算为例。

沃拉斯特实验：将钾长石制成5％的悬浮液，在25℃恒温，pH＝4的体系中观察蚀变反应的进程，结果如图3.16示。实验结果证明，（表3.11）水与长石反应，首先是水中的H^+与长石表面上的K^+发生离子交换反应，这一步进行较快。伴随着反应在长石表面形成无定形$Al(OH)_3$和H_4SiO_4。由于$Al(OH)_3$溶解度低，迅速达到饱和；而H_4SiO_4溶解度较大，SiO_2浓度不断增高，如图3.17。但溶解速率不断有减慢的趋势，这是由于溶液中当SiO_2超过一定浓度时，则与反应界面上的无定形$Al(OH)_3$发生下列反应：

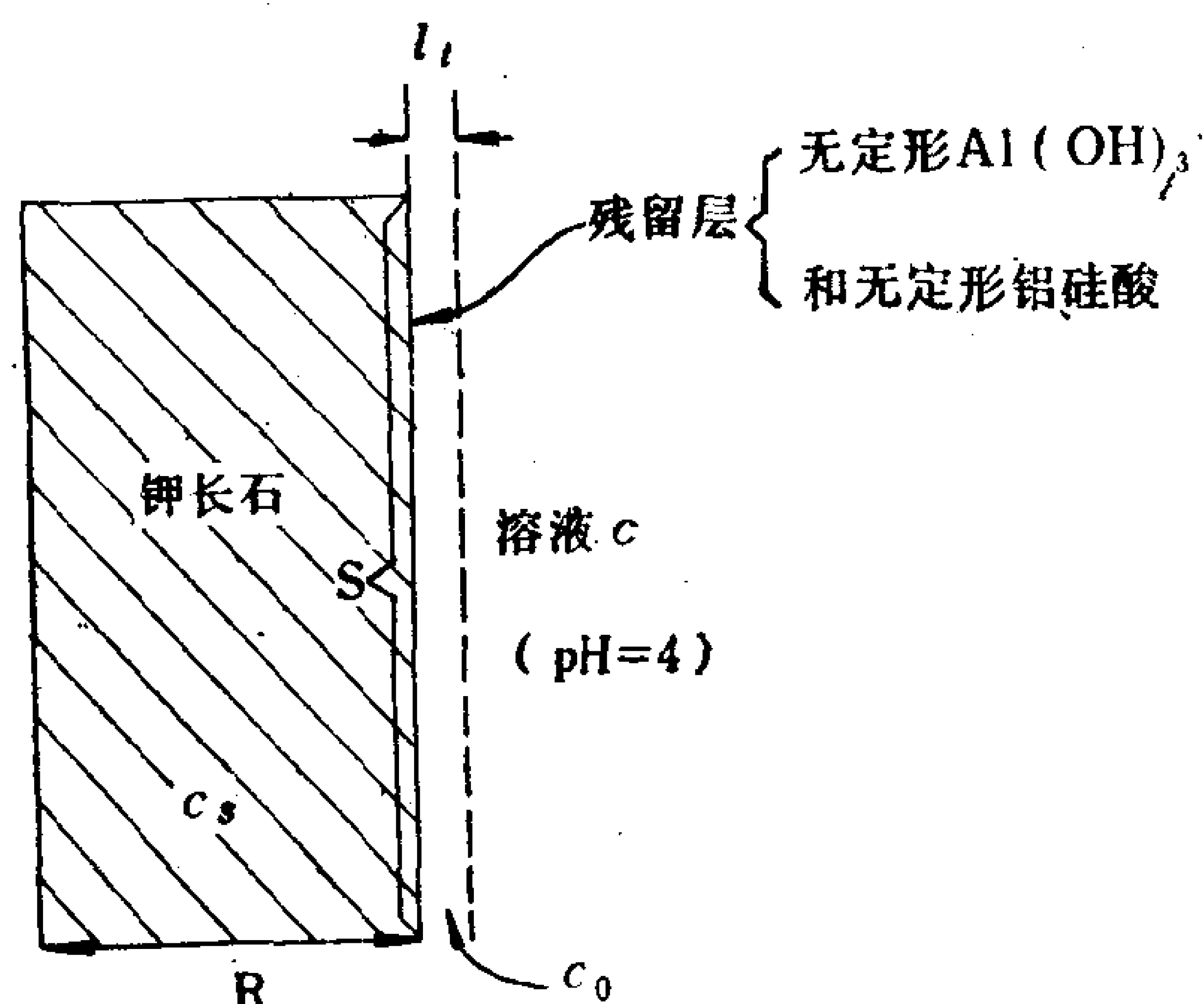


图 3.16 pH＝4的溶液中钾长石的蚀变与残留层（据沃拉斯特）

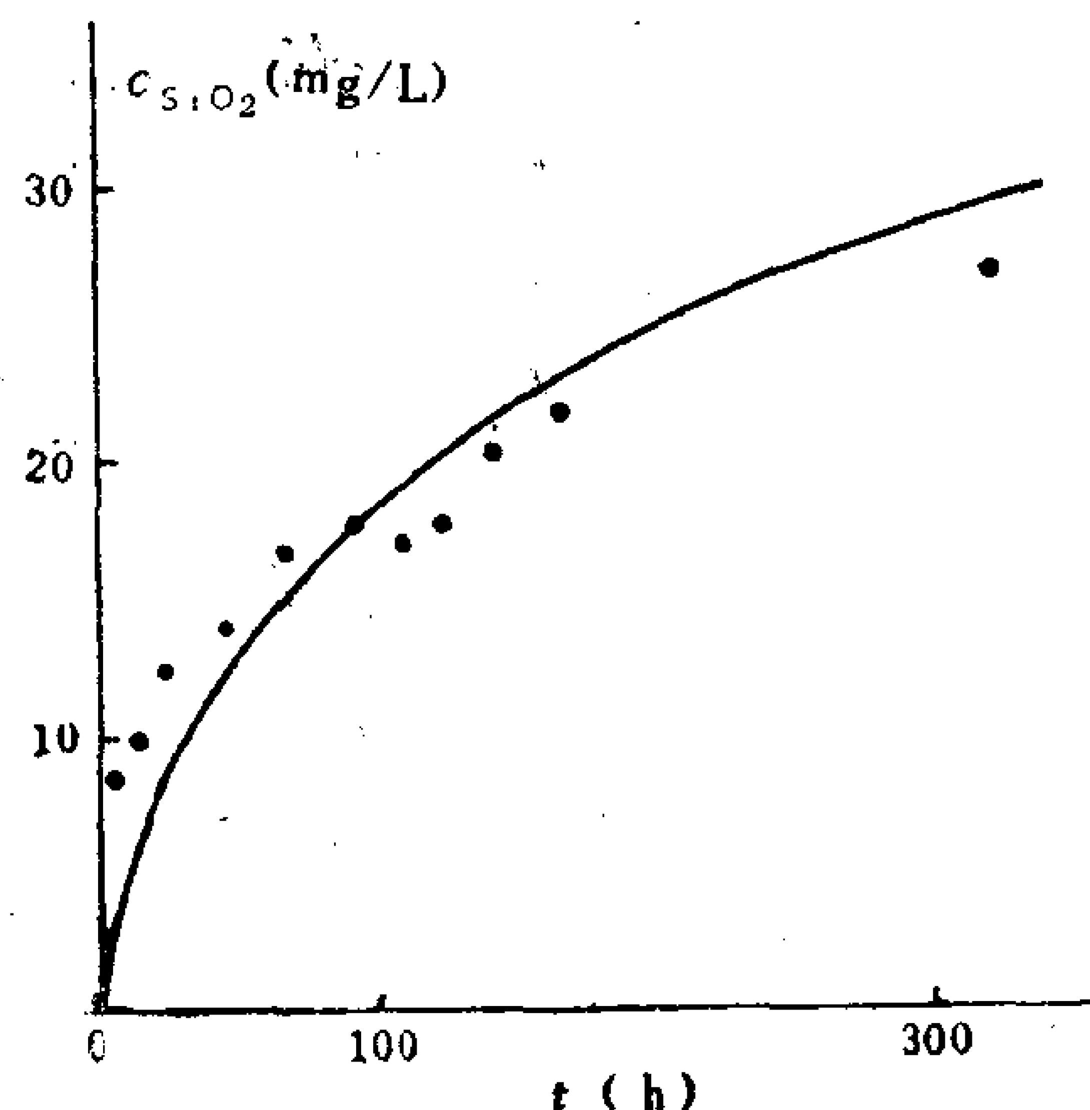
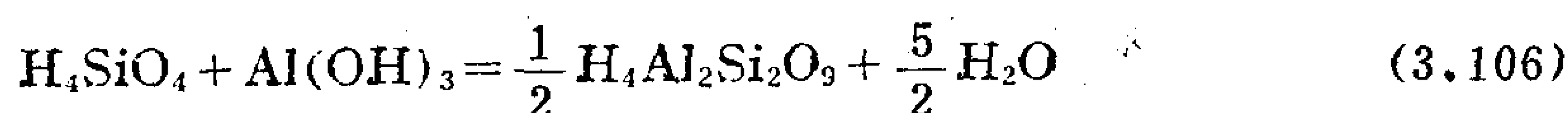


图 3.17 钾长石蚀变反应中SiO_2浓度的变化



$$H_4SiO_4 + Al(OH)_3 = \frac{1}{2}H_4Al_2Si_2O_9 + \frac{5}{2}H_2O \qquad (3.106)$$

产物铝硅酸$H_4Al_2Si_2O_9$亦为非晶质，构成反应界面上的残留层。因此蚀变作用进行的速率取决于物质通过残留层的扩散速率。

设长石的颗粒半径为R，残留层厚度为l_t，因为$R \gg l_t$，因此长石与溶液的接触面积S可看作常数。扩散只在与S垂直的方向上进行，且为准静态扩散，D_t为扩散系数，其单位为cm^2/s，据菲克定律，则H_4SiO_4的扩散速率为：

$$(dq/dt) = D_t nS(c_s - c_0)/l_t \qquad (3.107)$$

式中n为长石颗粒数；c_0为新鲜钾长石表面单位体积中SiO_2的含量（mg/cm^3），而q为时间t时从表面减少的SiO_2的量（mg），则有：

$$q = c_0 nSl_t，及 c = q/V$$

V为溶液体积，将上式对t求微分得：

$$(dc/dt) = (1/V)(dq/dt) = D_t nS(c_s - c)/Vl_t$$

将$l_t = cV/c_0 nS$代入得：

$$(dc/dt) = D_t n^2 S^2 c_0 (c_s - c_0)/cV^2 \qquad (3.108)$$

整理积分后得：$c = (nS/V)\sqrt{2D_t c_s c_0 t}$

从长石扩散到溶液中去的SiO_2的浓度，必须减去生成铝硅酸所用去的SiO_2，才能得出

SiO_2的实际浓度。

该反应的速率与SiO_2的浓度c及其平衡浓度c_e的差值（$c-c_e$）成正比。即：

$$(\mathrm{d}c/\mathrm{d}t)_{反应}=-\boldsymbol{k}_2(c-c_e)$$

同理对 $c=(nS/V)\sqrt{2c_s\cdot c_0 t}$

求导数得：

$$(\mathrm{d}c/\mathrm{d}t)_{扩散}=\boldsymbol{k}_3 t^{-\frac{1}{2}}$$

$$\boldsymbol{k}_3=(nS/V)\sqrt{2c_s\cdot c_0}$$

合并二式求得蚀变作用的速率方程为：

$$(\mathrm{d}c/\mathrm{d}t)=(\mathrm{d}c/\mathrm{d}t)_{扩散}+(\mathrm{d}c/\mathrm{d}t)_{反应}=\boldsymbol{k}_3 t^{-\frac{1}{2}}-\boldsymbol{k}_2(c-c_e) \quad (3.109)$$

由式（3.109）可知，钾长石蚀变作用的速率受扩散速率和反应速率综合控制。

表 3.12　pH＝4时，5％钾长石悬浮液中SiO_2的浓度(mg/l)

时间 t（小时）	0.25	2	6	11	24	48	72	95	144	168	200	320	376
浓度 c (mg/l)	2.9	7.75	9.1	10.0	12.4	14.2	16.6	17.7	20.4	21.8	24.4	26.8	31.1

对长石的高温溶解蚀变反应动力学进行了更为深入的研究（Helgeson, 1971, Pace, 1973, Lagache, 1965, 1976）。Lagache的实验：在200℃、$p_{CO_2}=6\times10^5$Pa，用钠长石、透长石及具过渡成分的均质长石，作用1—20d。结果证明长石的离解作用受T、p_{CO_2}、pH，比表面积等因素控制，求得其离解速率方程为：

$$\frac{\mathrm{d}c'_i}{\mathrm{d}t}=\frac{A}{V}f'_i(c_{Na^+}、c_{K^+}、c_{Si}、c_{Al}) \quad (3.110)$$

式中A/V是反应物的比表面积。因此反应速率是比表面积和流体相中Na、K、Si、Al浓度的函数，但其在反应进程中是变化的。Helgeson根据质量迁移理论进行计算机模拟计算认为：高温长石离解反应可以描述为扩散控制型反应，即反应进行中反应质点需通过扩散穿过反应产物残留层而继续进行，他并且用计算法得出反应进程中的主要阶段：即钠长石＋高岭石阶段，钠长石＋高岭石＋石英阶段和钠长石＋高岭石＋钠蒙脱石阶段。而Paceehe的模型认为在离解作用的第一阶段，反应速率是扩散控制型的，即穿过Si-Al骨干残留层，扩散速率控制反应速率，并且在浓度和$St^{\frac{1}{2}}$（表面积×时间$^{\frac{1}{2}}$）之间呈直线函数关系。而到反应的第二个阶段，由于残留层逐渐散塌而使反应速率接近于常数。

Lagache(1976）后期实验结果的结论比较接近，他用$S^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}$对$n_{K^+}$和$n_{Na^+}$作图，得出接近线性的关系，如图3.18。并得出结论，长石第一阶段离解作用结果确实产生了残留物Al-Si层，但由于不协调溶解作用使残留层变为多孔和具渗透性的。第二阶段不影响晶体一溶液界面上的反应速率。因此后期反应速率减慢并不是残留层的原因，而是由于体系中各种产物组分浓度的变化影响。地球化学动力学研究有助于加深对反应机制的认识。

3.5.2 物质输运的动力学与扩散作用

从动力学角度理解，元素的地球化学迁移不仅包括元素物理化学状态的转变和空间的运动，还应包含能量的输运以及动量的传递。如岩浆的上侵活动、热液向围岩中流动等，不但带来了大量的物质而且带来了热量以及巨大的机械能。因此加热了环境、驱动孔隙溶

液活动，以致冲破围岩造成断裂破碎等。物质和能量的带入造成了体系的高度不平衡状态，导致一系列的地球化学反应。因此，研究元素的迁移必须与地质宏观的动力学环境联系起来。物质和能量的输运构成元素迁移作用的更大一级的控制因素。本节重点讨论渗滤和扩散作用。

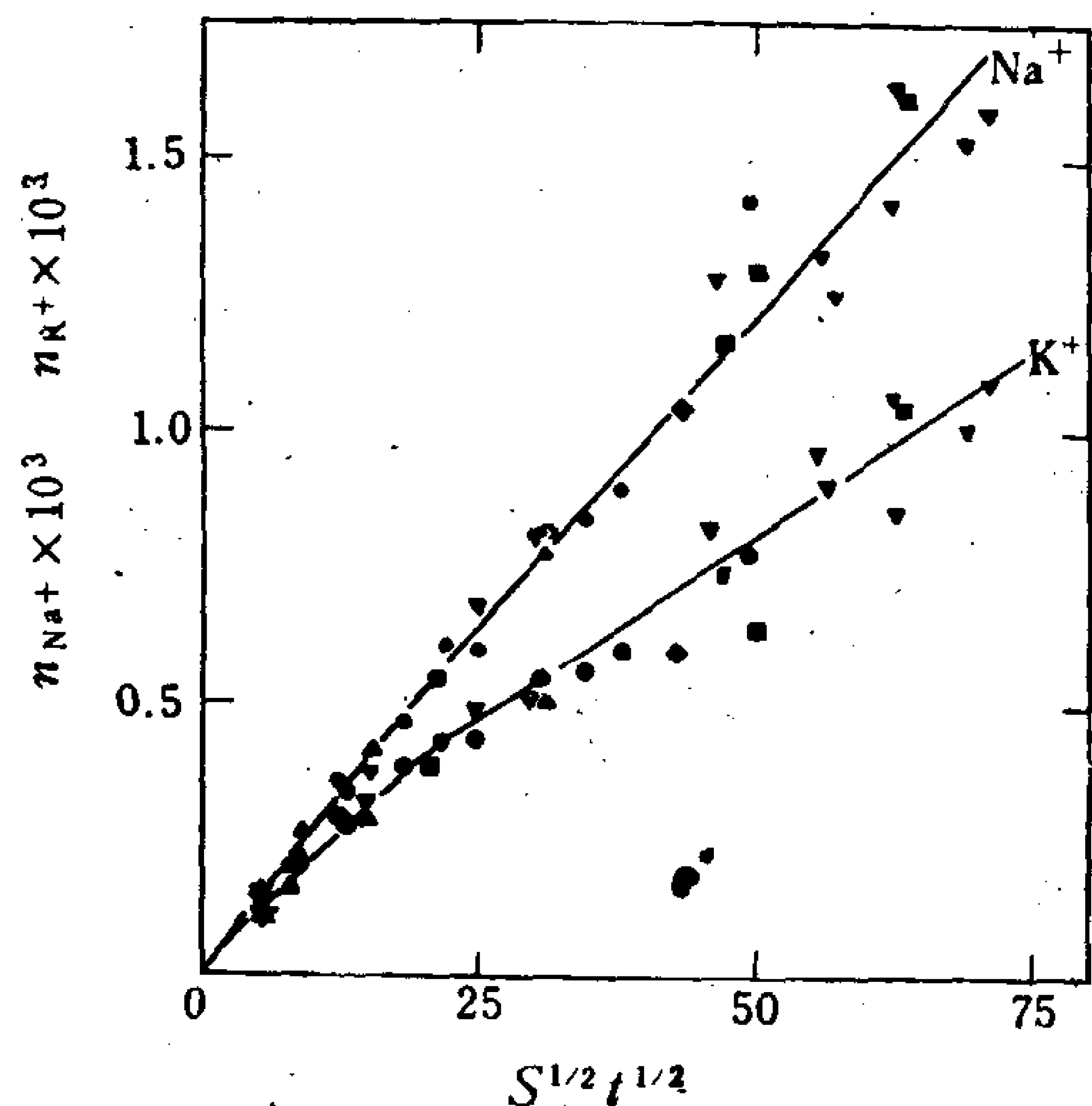


图 3.18 透长石溶解 n_{K^+}、n_{Na^+}—$S^{\frac{1}{2}}\cdot t^{\frac{1}{2}}$关系图

(据Lagache, 1976)

1. 渗滤作用 指水溶液携带可溶物质沿岩石孔隙均匀地流动而发生的物质和能量的输运作用。特点是溶剂溶质同时运动，流动的躯动力是由压力梯度引起的，即受更大一级的地质构造动力学因素制约。其结果造成体系的强烈的不平衡状态，并引起元素的化学反应。如渗滤交代作用、岩石中易溶性组分的溶滤作用（高盐度溶液浸滤性更强），对元素的活化搬运和对围岩的蚀变改造等有极重要影响。渗滤作用的主要动力学特征是：

（1）缓慢的流速，充分的水-岩接触，有利于达到较完全的化学反应和水-岩物质交换。（2）溶液的持续补给在均一围岩中造成交代反应（如水解作用）由强到弱的分带，以致蚀变矿物组合的有规律的交替。因此渗滤交代作用有方向性。遇有岩体或构造环境的截然变化地段—地球化学障—形成局部强烈的交代反应或物质的卸载。（3）升温过程有利于围岩物质的被溶滤，挥发分的释放，降温过程有利于卸载。

渗滤过程本身也能导致元素的分异。细小孔隙的岩石类似一种半透膜，当溶液通过时，溶剂易于流过而溶质在不同程度上发生滞留，致使在通过岩石之后溶质的浓度有所减小。根据实验，通过滤器溶质的质量dm与通过滤器的溶液体积dV和浓度c成比例，如下：

$$dm=\varphi\cdot c\cdot dV \tag{3.111}$$

φ 为过滤效应系数，表示岩石的渗透性强弱，其数值决定于溶质质点与溶剂质点的平均速率之比。

$$\varphi=\frac{\text{溶质质点的平均速度}}{\text{溶剂质点的平均速度}} \tag{3.112}$$

$\varphi=1$时无过滤效应，$\varphi<1$时有过滤效应。

过滤效应系数不仅取决于岩石的性质和孔隙的大小与多少，并且对不同组分也存在差异。例如，经实验（利用0.001克分子浓度的溶液）测定，各种离子的平均过滤效应系数是：$Fe^{2+}=0.88$，$Al^{3+}=0.86$，$Zn^{2+}=0.79$，$Ni^{2+}=0.76$，$Cu^{2+}=0.74$，$Mg^{2+}=0.66$。阴离子的过滤效应系数多接近于1，即它们透过岩石滤器的速度几乎与溶剂相同。

2. 扩散作用 如果一个体系的不同部分内某元素的浓度不同（不均匀），则该元素的质点将自动从高浓度处向低浓度处迁移。直到各处浓度相同而后止，这就是扩散作用。扩散在气体、液体和固体中都可能发生，它有下列特点：

（1）扩散是一个连续的物质迁移过程，使体系内元素的浓度自动均匀化。（2）扩散介质不运动，体系内浓度梯度的存在是扩散的动力。（3）扩散的速度与浓度梯度成比例，因而随距离增大而迅速减小，即扩散服从费克（Fink）扩散定律，在单向扩散情况下：

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=-q\cdot D\cdot\frac{\partial c}{\partial x} \tag{3.113}$$

式中q——截面面积（cm^2）；c——浓度（mol/cm^2）；x——离开扩散中心的距离（cm）；$\frac{\partial c}{\partial x}$——沿$x$方向的浓度梯度；$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}$——当浓度梯度为$\frac{\partial c}{\partial t}$时单位时间内扩散通过截面面积$q$的物质的量（mol/s），即扩散速度；$D$——扩散系数，是给定浓度梯度下扩散速度的度量（$cm^2/s$）。负号是指浓度向着扩散方向减小。上式指出扩散自高浓度向低浓度方向进行，某一方向的扩散速度与此方向上的浓度陡度成比例。扩散系数D是质点、介质性质和温度的函数。对不同的介质体系其值相差悬殊，如离子在硅酸盐矿物中的扩散系数为$D=n\times10^{-10}$—$10^{-20}cm^2/s$，在岩浆熔体中$D=n\times10^{-6}$—$10^{-10}cm^2/s$，在水溶液中$D=n\times10^{-4}$—$10^{-7}cm^2/s$，在气相介质中$D=n\times10^{0}$—$10^{-2}cm^2/s$。

扩散速率在固、液、熔、气相各种介质中，大不相同，D值可以相差达几亿倍。化学反应大多发生在反应物接触的界面上，在反应进程中质点不断向界面方向运动和反应产物移出界面区都是通过扩散方式进行（部分地球化学反应中，流体相本身也在运动不断更新）。因此，扩散作用又构成自然化学反应进程中的一个环节或阶段，当扩散速率小于反应速率时则扩散作用成为控制反应速率的环节，称为扩散控制型反应。

贝尔纳（Berner，1971）推导出了早期成岩作用中扩散作用与成岩反应之间的关系式。把式（3.113）变换为单向扩散作用浓度对x的关系式，称为费克第二扩散定律：

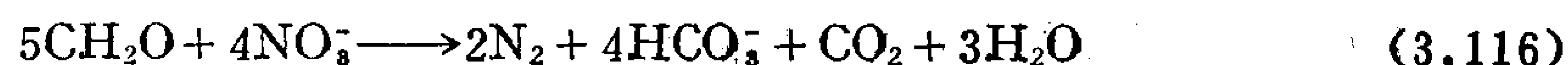
$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{3.114}$$

设新鲜沉积物中某可溶性组分的浓度因成岩化学反应而降低，该组分由海水经孔隙水扩散途径补给。设海水—沉积物界面为0，向下x为正，则在沉积物某深度x点上物质浓度随时间的变化为：

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D_s\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}-\omega\frac{\partial c}{\partial x}-\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{chem}} \tag{3.115}$$

式中D_s为扩散系数，ω为沉积速率，$\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{chem}}$为成岩反应影响的浓度随时间的变化。（3.115）式为成岩作用基本方程的一种形式。该式说明沉积物中可溶性离子的浓度随时间和深度而变化，其控制因素为扩散补给和化学反应消耗，包括沉淀、吸附、还原作用消耗，也包括因被溶解而增长；式中$\omega\frac{\partial c}{\partial x}$项为由沉积速率影响的$c$对$x$的变化。

以沉积物中NO_3^-还原作用为例，海底沉积层中因缺氧和有机物还原作用消耗NO_3^-，反应为：



$$5CH_2O+4NO_3^-\longrightarrow 2N_2+4HCO_3^-+CO_2+3H_2O \tag{3.116}$$

设该反应为一级反应，其反应速率为$R_{NO_3^-}$，在不考虑吸附作用、生物活动干扰等因素条件下

有：

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D_s\frac{\partial^2 x}{\partial x^2}-\omega\frac{\partial c}{\partial x}-R_{NO_3^-}c$$

认为平衡态 $\frac{\partial c}{\partial t}=0$，有：

$$D_s\frac{\partial^2 c}{\partial x}-\omega\frac{\partial c}{\partial x}-R_{NO_3^-}c=0 \qquad (3.117)$$

式中c为NO_3^-的浓度，$R_{NO_3^-}$为氮还原反应一级反应速率常数。

给定边界条件积分（3.117）式求解。海水中$R_{NO_3^-}$是微量组分，在氧化条件下稳定，在沉积物中因过量有机质存在及海底绝氧条件，迅速被还原，可以认为海水—沉积物界面上$c_{NO_3^-}$最大（c_m），此点$x=0$，当向深部$x\to\infty$时，$c\to 0$，积分（3.117）式得：

$$c=c_m\exp\left\{\left[\frac{\omega-(\omega^2+4R_{NO_3^-}-D_s)^{\frac{1}{2}}}{2D_s}\right]x\right\} \qquad (3.118)$$

对多数沉积盆地中可认为：$4R_{NO_3^-}D_s\gg\omega^2$因此可以简化上式得：

$$c=c_m\exp\left[-\left(\frac{R_{NO_3^-}}{D_s}\right)^{\frac{1}{2}}x\right] \qquad (3.119)$$

由式（3.119）可见，成岩作用中NO_3^-的浓度随深度呈指数函数衰减，其衰减速率取决于（$R_{NO_3^-}/D_s$）$^{\frac{1}{2}}$，即还原反应速率常数与扩散系数之比值。在缺乏有机质的沉积物中$R_{NO_3^-}$很低，使接近海水的NO_3^-浓度可以达到很大的深度；相反在富有机质的沉积物中NO_3^-迅速被还原，$c_{NO_3^-}$则将较快地衰减。D_s值相对是比较稳定的，但受孔隙度影响，当快速沉积和迅速压实的条件下，孔隙度随深度而变小，沉积物孔隙的曲折率增高也能降低扩散速率，即便在缺有机质的环境中也能使NO_3^-浓度迅速下降。

据Berner（1980）引证的一些实测资料，在海盆地的近岸沉积中$c_{NO_3^-}=170\mu mol/l$，受强烈还原作用，沉积物界面以下约10cm处$c_{NO_3^-}\to 0$；将实测数据点代入（3.119）式求得$R_{NO_3^-}=158$年$^{-1}$。对大西洋深海沉积层观察，实测$c_m=40\mu mol/l$，水-沉积物界面以下NO_3^-随深度呈指数函数衰减，大约在$x=100$cm处，$c_{NO_3^-}\to 0$，将实测数据代入（3.119）式求得$R_{NO_3^-}=0.75$年$^{-1}$。Berner使用的$D_s=160cm^2$年$^{-1}$。

3.5.3 矿物在水流体相中溶解作用的动力学

1．矿物在水中溶解的速率　一般认为溶解相浓度达到该矿物的饱和限时，便已达到平衡。达到平衡后溶解相浓度将不再随时间而改变，在低温条件下达到溶解平衡的时间大约需要数小时到数天。溶解速率还强烈取决于矿物颗粒的粒度、物质结构类型（如胶态、粉末态、亚稳态或不稳态多形等）、溶液的pH、以及温度、压力等。

晶体的溶解速率可用以下一般关系式描述：

$$R=\frac{DA}{r}(c_s-c) \qquad (3.120)$$

式中：R——为溶解速率（单位时间进入溶液的物质量）；D——质点在溶液中的扩散系数；A——晶体的表面积，r为其一维度量，近似为球形晶体的半径；c_s和c分别为已溶相质点在接近晶体附近和总体溶液中的浓度。

如果速率限定步骤是扩散（由晶体表面向外扩散速率低，D值小），则在矿物-流体界面上的浓度迅速提高，达到饱和，因而阻碍进一步的溶解作用。在式（3.120）中D与R成

正比关系。费福认为大多数简单溶解作用中，D不是主要控制步骤，尤其是在高温条件下扩散系数迅速增大。影响溶解速率的主要因素除A外，为$c_s—c$，即浓度差。在溶解作用的初期，溶液中c较低而出现最快的溶解速率。对于复杂的硅酸盐和铝硅酸盐类矿物溶解作用机制更复杂，发生不协调溶解（incongruent solution），溶解速率也大为减缓。

2. SiO_2的溶解速率 25℃，10^5Pa条件下，亚稳态的胶体SiO_2溶解很慢，但是可以测出其快于石英的溶解速率。（石英的溶解速率相当于胶态SiO_2转变为石英的速率，大约为1000a）。细颗粒物质和活性的（如反应中新生成的）SiO_2溶解速率大大加快。SiO_2的溶解速率与pH存在依存性，并与其在溶液中的络合物形式有关。如当pH＞9，过剩的OH^-导致溶解速率的明显加快和高的平衡溶解度（见图6.6）。OH^-离子是SiO_2溶解和石英晶出的催化剂，同时是溶液中SiO_2的络合剂，如在pH＜9时，溶解反应为：



$$SiO_{2Q} + 2H_2O_{liq} \rightarrow H_4SiO_{4aq}$$

H_4SiO_4为弱电离性化合物，因此溶解度很低。当pH＞9，溶解反应为： (3.121)



$$SiO_{2Q} + 2OH^- \rightarrow H_2SiO_{4aq}^{2-} \quad (3.122)$$

在溶液中$H_2SiO_4^{2-}$和$H_3SiO_4^-$为主要的溶解类型，因而加大了溶解度。一部分高温条件下石英溶解速率的实验结果示于图3.19中。如图示，在高温高压条件下SiO_2的溶解速率大大加快，可能因扩散速率和反应表面离子交换速率加快的结果。图3.19的曲线是矿物简单溶解速率曲线的典型形式。初期溶解速率增长迅速，在一定时间达到平衡，即饱和态后溶液浓度不再随时间变化。从动力学平衡角度，石英溶解于水可以看成是溶解、沉淀两个相反过程的相加。溶解硅浓度对时间的函数可以表述如下式：

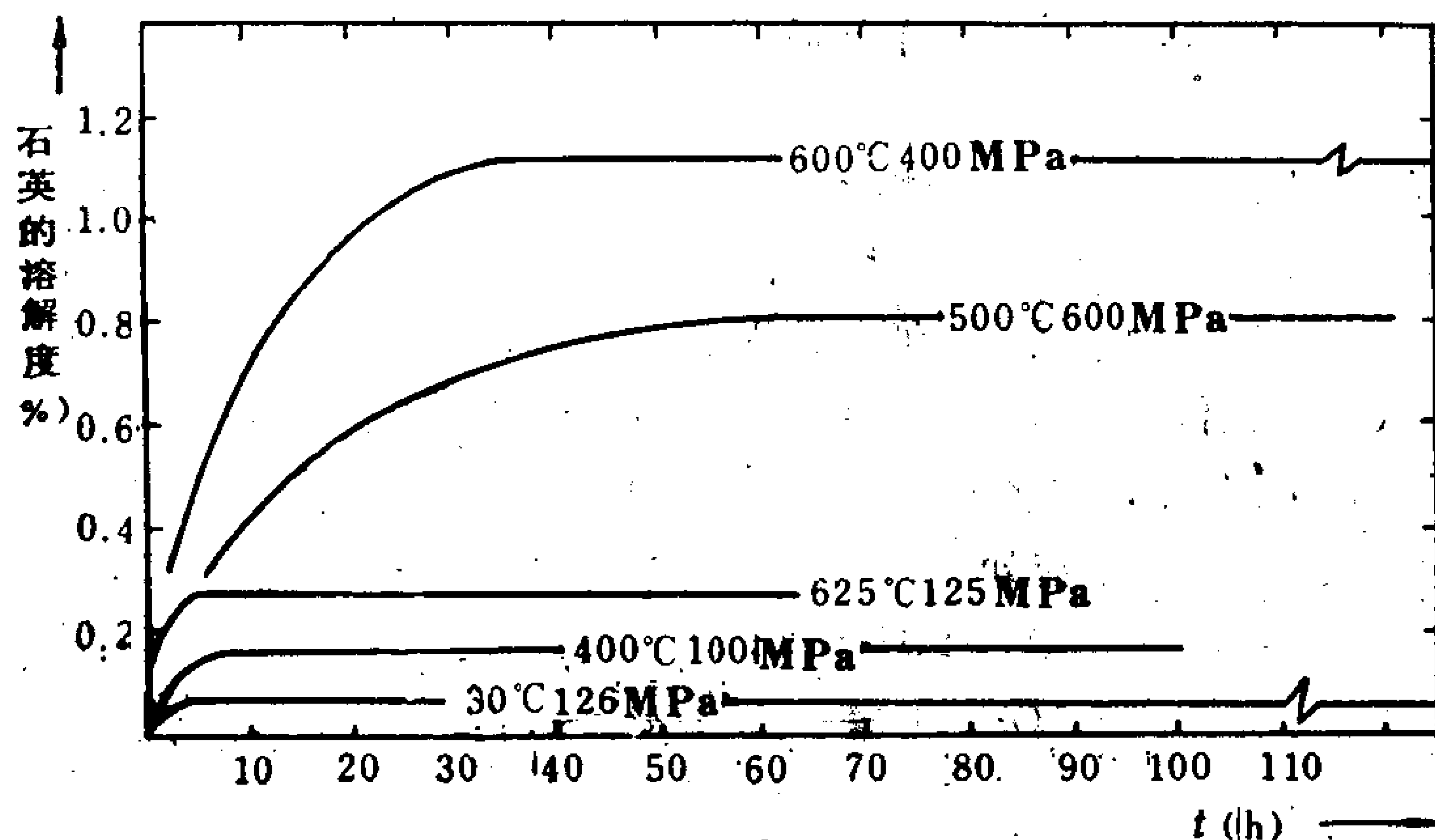


图 3.19 石英在H_2O中的溶解速率随温度和水分压的变化曲线

（据Fyfe等，1980）

$$X = a/b[1 - \exp(-bt)] \quad (3.123)$$

用实验方法求得a、b值如下：

625℃，1250×10^5Pa：$a = 0.635$Wt%/h^{-1}，$b = 2.350h^{-1}$；400℃，1000×10^5Pa：$a = 0.058$Wt%/h^{-1}，$b = 0.311h^{-1}$。

（3.123）式说明，在给定的T、p条件下，石英在水中的溶解速率是时间t的指数函数。按所求得速率常数a、b对温度的关系代入阿伦尼乌斯方程可以求得在1250—1000℃范围内的溶解作用活化能（$E^*_{Sol} =$ 69kJ/mol）。和沉淀作用活化能（$E^*_{rep} = 60.1$kJ/mol）。

3. 离解-蚀变动力学与成矿的关系。石平方、於崇文（1986）在搅拌式高压釜中对透辉石进行了离解-蚀变动力学研究，实验条件是$T = 200$℃，$p_{CO_2} = 55\times10^6$Pa（$p_{tot} = 73\times10^5$Pa），结果见图3.20。

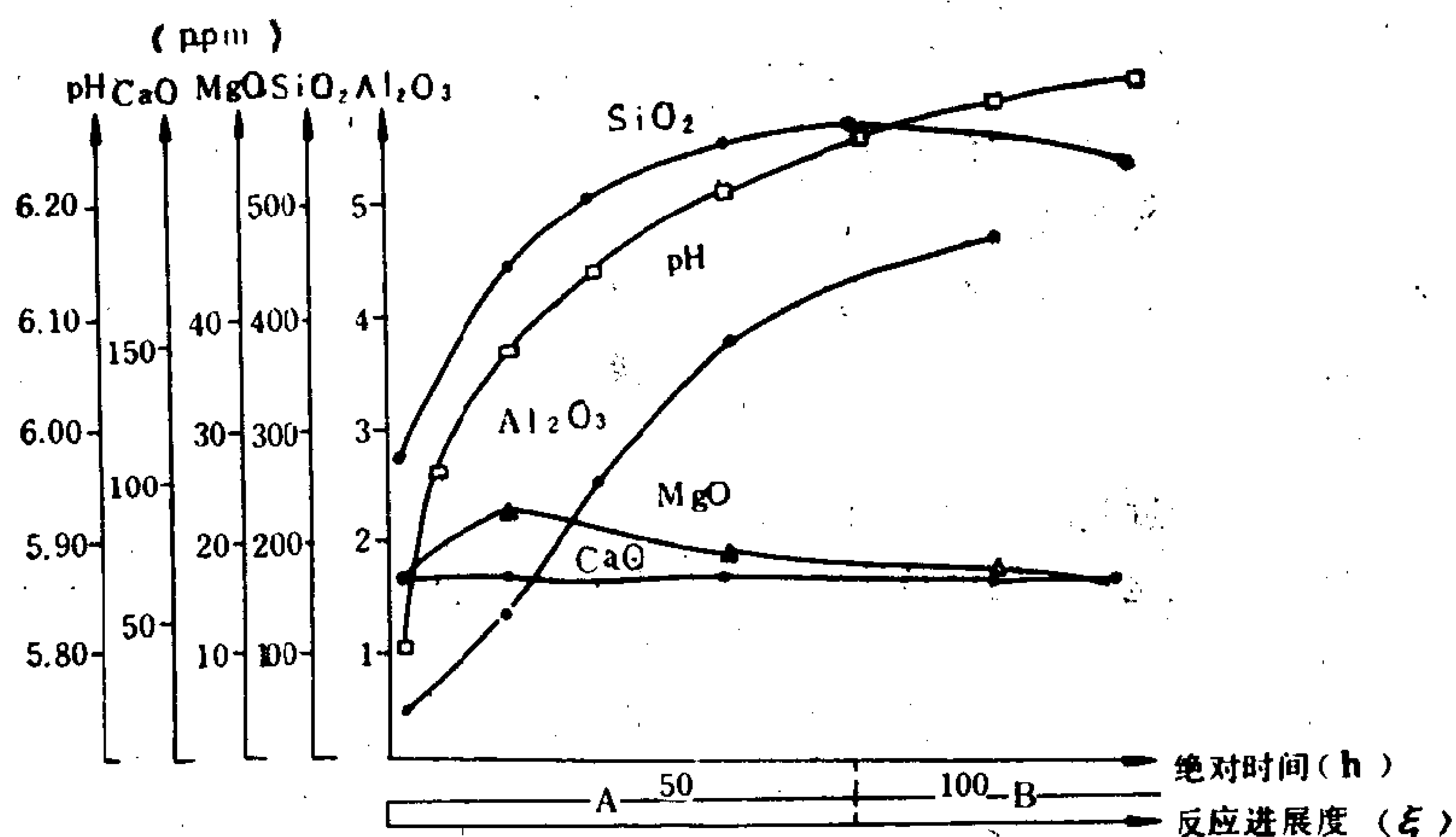
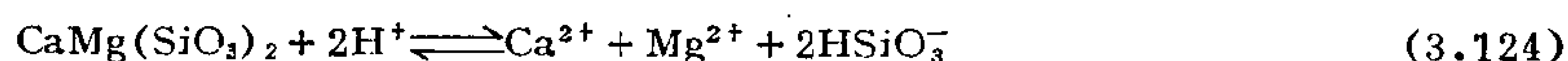


图 3.20 透辉石离解动力学实验

（据石平方、於崇文，1986）

结果表明，透辉石在高温条件下除离解作用外，还发生蚀变作用。反应进程可分为两个阶段：第一阶段为离解控制反应，离解反应方程为：



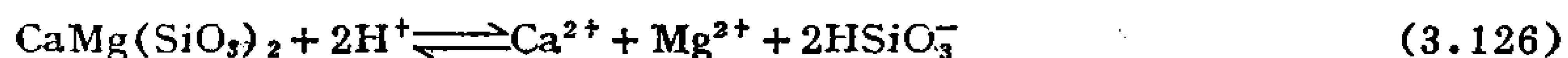
$$CaMg(SiO_3)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HSiO_3^- \tag{3.124}$$

在第一阶段中可以不考虑蚀变作用和逆向反应的影响，求得下列反应速率方程：

$$R = K_1 a_{H^+}^n \tag{3.125}$$

第二阶段为蚀变作用控制性反应，蚀变产物经鉴定有：绢云母化、蒙脱石化和绿泥石化。此外，实验结果证明，透辉石体系的溶解-蚀变作用受一系列环境条件的控制，并与锡矿化作用存在明显关系：

（1）温度升高、p_{CO_2}增大和pH降低，离解和蚀变作用都加强，锡矿化程度也提高；（2）溶液盐度的升高有利于蚀变作用发育，但体系中Cl、F、S对离解-蚀变-矿化机制有不同的影响，锡氟络合物有利于Sn的迁移；（3）溶解和蚀变作用与矿化关系密切：锡石矿化与围岩的溶解作用有关，硫化物矿化与围岩的溶解和蚀变作用有关，锡矿化反应如下：



$$CaMg(SiO_3)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HSiO_3^- \tag{3.126}$$



$$[Sn(Cl、F、OH)_6]^{2-} \xrightarrow{E} SnO_2 + F^- + Cl^- + H^+。 \tag{3.127}$$

主要参考文献

〔3.1〕 孙作为等，1983，《物理化学》，地质出版社。

〔3.2〕 殷纯嘏，1980，《地质中的基础化学问题》，地质出版社。

〔3.3〕 饶纪龙，1979，《地球化学中的热力学》，科学出版社。

〔3.4〕 栾世伟，1984，热力学在矿床研究中的应用，《矿床学参考书》，地质出版社。

〔3.5〕 林传仙等，1985，《矿物及有关化合物热力学数据手册》，科学出版社。

〔3.6〕 周珣若、王方正，1983，《岩石物理化学基础》，武汉地质学院。

〔3.7〕 石平方、於崇文，1986，化学动力学在地球化学中的某些应用，《地球科学》Vol. 11, No. 4.

〔3.8〕 Булах, А. Г., 1974，《矿物学中的热力学方法》，中译本，1982，地质出版社。

〔3.9〕 布罗斯克尔，W. S., 1979，《地球的化学平衡》，地质出版社。

〔3.10〕 伍德，B. J. 和弗雷泽，D. G., 1981，《地质热力学基础》，地质出版社。

〔3.11〕 萨克赛纳，S. K., 1981，《造岩矿物固溶体热力学》，地质出版社。

〔3.12〕 米勒，R. F. 和萨克纳，S. K., 1982，《化学岩石学》，地质出版社。

〔3.13〕 Garrels, M. Robert, 1965, Solutions, Minerals and Equilibrim.

〔3.14〕 Lasaga, A. C. and Kirkpatrick R. J., (ed) 1983, «Kinetics of Geochemical Processes» Reviews in Mineralogy, Vol. 8, Mineralogical Sceiety of America

〔3.15〕 Lagache, M., 1976, New data on the Kinetics of the Dissolution of Alkali Feldspars at 200℃ in CO_2 Charged Water, Geochem. Cosmochem. Acta, Vol. 40, 157—161.

〔3.16〕 Helgeson, H. C., 1970, Reaction Rates in Hydrothermal Flow Systems. Econ. Geol. Vol. 65. 299—303.

〔3.17〕 Nordstrom, D. K. and Munoz, J. L., 1985, Geochemical Thermodynamics The Benjamin/ Cummings Publishig Co., Inc.

〔3.18〕 Коржинский, Д. С., 1982, Теория Метасотатической Зональности, Изд. «НАУКА»

〔3.19〕 Гаррелс, М. Роберт, 1961, Скорость химических реакчии при низких температурах и давлениях. в СБ. «Геохимические исследования». М.

第四章 微迹元素地球化学

微迹元素地球化学，包括稀土元素地球化学，是近二十年来获得迅猛发展和广泛应用的地球化学分枝。在本世纪六十年代以前，地球化学对于微迹元素的研究主要集中于查明它们在陨石、地球、各地球圈层（地壳、地幔、地核）以及各类地质体（岩石、矿石、矿物、土壤、天然水体）的丰度；定性地阐明它们在地壳中分配的规律和寻找它们的矿床。六十年代以来，由于同位素稀释质谱法、中子活化分析、x-光萤光光谱分析和电感耦合等离子体发射光谱分析（ICP-AES）等技术的发展，使得快速、精确测定微量元素在地质体中的含量成为可能。同时，由于伯塞洛—能斯特（Berthelot-Nernst）分配定律在处理微迹元素在共存相间分配方面的成功应用，促使后来在其基础上发展和建立起有关岩浆分异结晶和部分熔融等过程中微量元素分配演化的定量模型。至此，微迹元素（包括稀土元素）地球化学不仅有了自己的特殊研究方法，而且具备了自己的理论体系。微迹元素被系统地应用于解决各种地学和地质学问题，成为指示各类岩石成因的良好标志。其最成功之点就是能够近似定量地解决问题，并使实际资料与模型计算彼此拟合起来。

4.1 微迹元素及其分配的一般规律

4.1.1 微迹元素的概念

关于微量（minor）或微迹（trace）元素，目前还缺乏严格的定义。一般习惯于将各种地质体系中呈微量或痕量（通常小于0.1重量%）的元素称之为微量或微迹元素。由于它们在体系中的低浓度（或活度），往往不能形成自己的矿物（相），而只能以次要组分容纳于其它主要组分所形成的矿物固溶体、熔体或溶液中。

在矿物中，微量元素可以呈下列形式存在：

（1）快速结晶过程中被陷入吸留带（occluded zones）内。

（2）在主晶格的间隙缺陷中。

（3）在固溶体中替代主相中的原子。

虽然最近测定表明在很低的痕量水平上，缺陷的形成可能是重要的，但在地质体系中这种方式聚集的元素将很快趋于饱和。所以在大多数情况下微迹元素在矿物中是呈固溶体形式而存在。

第一章中已经指出，O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg和Ti九种元素组成地壳和地幔质量的99%，而其它80余种元素合在一起仅占地球重量的1%。所以后面这些元素一般属于微量元素。然而，必须注意微量元素在少数情况下也能形成自己的独立矿物，在其中它们成为主要组分，例如锆石（$ZrSiO_4$）中的 Zr，铬铁矿（$FeCr_2O_4$）中的 Cr 和独居石（Ce，La)PO_4中的Ce和La等。在指示岩浆岩成因方面Rb、Ba、Sr、Zr、Y、Nb、Th、REE、Ni、V、Cr等微迹元素具有特殊意义。

某些学者曾设想依据微量元素在地质体系中浓度是否低达服从稀溶液定律、即亨利定

律的水平来判定它是否为微迹元素。近年来对于微迹元素在硅酸盐体系中服从亨利定律的程度已经进行了许多实验研究，但遗憾的是所得出的某些结果是不一致的，而且这种争论至今尚未解决。例如，牟逊（Mysen, 1979）的实验结果表明，关于Ni在橄榄石和硅酸盐熔体之间分配的方面，只有在橄榄石中Ni的浓度低于大约 1000ppm 时，亨利定律才被遵守。然而，德拉凯和霍洛韦（Drake and Holloway, 1981）不仅不能再现牟逊的实验结果，而且证明亨利定律在他们研究所采用的橄榄石的 Ni浓度范围（10—60000ppm）内均被遵守。因此，必须强调重视实验的精密性。由于目前尚缺乏确定地质体系中微量元素行为服从亨利定律的浓度范围的精确方法，因此，虽然可以从热力学角度给微迹元素一个较严格的定义，即在地质体系或相中浓度低达使其行为服从稀溶液定律范围的微量元素为微迹元素，但实际上很难做到这种严格划分。所以，迄今微量与微迹的界限是不确定的，微量元素（minor elements）和微迹元素（trace elements）的概念也常常是混用的。

4.1.2 微迹元素的分配

由于微迹元素不形成以自己为主要成分的相（矿物），而且它们在固溶体、熔体和溶体中浓度均极低，即这些溶液均具有稀溶液性质。因此它们与宏量或主要元素不同，它们在多相体系中的分配一般不受相律（$f=k-\phi+2$）的直接控制，不需遵循化学计量法则，但在分配达平衡时必定有各元素在各相中化学势的相等，即$\mu_i^{\alpha}=\mu_i^{\beta}=\mu_i^{\gamma}$。同时它们的行为必将遵守亨利定律，即一种微迹元素溶质的活度（a_i）将正比于其摩尔浓度（X_i），可用下式表示：

$a_i=K_hX_i$，当$X_i\to 0$，且温度和压力固定。

其中K_h为比例常数，称之为亨利定律常数。这个常数取决于溶质和溶剂双方的性质。

当一种矿物（α相）与一种液相（β相）处于化学平衡时（两种平衡共存的固相或液相的情况也同样），某种元素i，将在两相间进行分配，当分配或溶解达平衡时则有：

$$\mu_i^{(\alpha)}=\mu_i^{(\beta)}$$

根据热力学：

$$\mu_i^{(\alpha)}=\mu_i^{\ominus(\alpha)}+RT\ln a_i^{(\alpha)}$$

$$\mu_i^{(\beta)}=\mu_i^{\ominus(\beta)}+RT\ln a_i^{(\beta)}$$

则有

$$\mu_i^{\ominus(\alpha)}+RT\ln a_i^{(\alpha)}=\mu_i^{\ominus(\beta)}+RT\ln a_i^{(\beta)}$$

整理后得

$$\frac{a_i^{(\alpha)}}{a_i^{(\beta)}}=e^{(\mu^{\ominus}{}_i^{(\beta)}-\mu^{\ominus}{}_i^{(\alpha)})/RT}=K(T,p) \tag{4.1}$$

当i为微迹元素，溶液（包括固溶体）为稀溶液时，则有

$$\frac{K_h^{(\alpha)}X_i^{(\alpha)}}{K_h^{(\beta)}X_i^{(\beta)}}=K(T,p)\text{或写成}$$

$$\frac{X_i^{(\alpha)}}{X_i^{(\beta)}}=K\cdot\frac{K_h^{(\beta)}}{K_h^{(\alpha)}}=K_D(T,p) \tag{4.2}$$

由于在给定的溶质、溶剂及温度和压力情况下$K_h^{(\alpha)}$和$K_h^{(\beta)}$为常数，故微迹元素i在两相间的浓度比例为常数，且与 i 的浓度无关（在一定的浓度范围内），只与温度和压力有关。当两种相均为凝聚相时，K_D受压力影响较小，而与温度的关系则较为显著。该两

相中的浓度比值$X_i^{(\alpha)}/X_i^{(\beta)}$就是能斯特分配系数(Nernst partition or distribution coefficient)。它只适用于稀溶液或微迹元素的分配。

对于浓度较大的非稀溶液或宏量元素（i）的分配的情况，$a_i=\gamma_i X_i$，由式（4.1)则有：

$$\frac{a_i^{(\alpha)}}{a_i^{(\beta)}}=\frac{\gamma_i^{(\alpha)}\cdot X_i^{(\alpha)}}{\gamma_i^{(\beta)}\cdot X_i^{(\beta)}}=K(T,p),$$

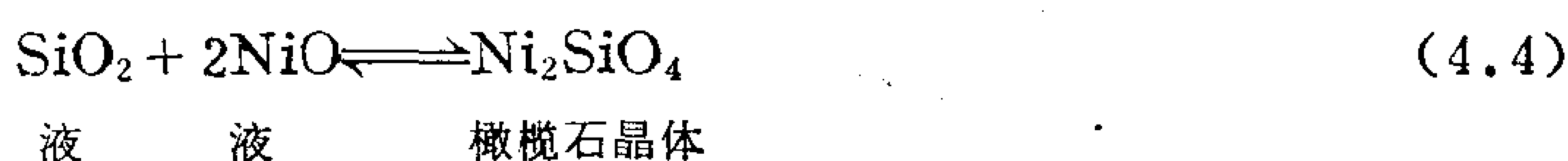
改写成

$$\frac{X_i^{(\alpha)}}{X_i^{(\beta)}}=K(T,p)\frac{\gamma^{(\beta)}}{\gamma^{(\alpha)}} \tag{4.3}$$

（4.3）式指出，当溶解物质浓度较大，若还用两相中的浓度比值来表示分配定律就不正确了，因这时该比值等于$K(T,p)\cdot\gamma_i^{(\beta)}/\gamma_i^{(\alpha)}$，而$\gamma^{(\beta)}$与$\gamma^{(\alpha)}$（$i$在两相中的活度系数)不仅与温度、压力有关，也随浓度而变，所以浓度比值就不再是常数了。因此，对于宏量或主要元素的分配则需采用该元素在两相中的活度比值作为分配系数，即采用（4.1）所表达的分配定律来表征它的地球化学行为。

我们常常测定的只是各种地质体系和相中的元素含量或浓度，而要确定地质对象中元素活度与成分的关系，亦即查明各种条件与成分时元素的活度系数又是十分复杂和困难的任务。因此，定量地研究宏量或主要元素的分配规律就比研究微迹元素困难得多。对于微迹元素就可直接将其浓度代入各种分配模型方程，定量地研究它们的分配和演化规律。

能斯特分配系数对于相中宏量元素浓度变化是很敏感的。我们可以应用下列类型的简单平衡反应来证明微迹元素分配系数对一种或多种相的主要元素浓度的依赖关系：



$$\underset{\text{液}}{SiO_2}+\underset{\text{液}}{2NiO}\rightleftharpoons\underset{\text{橄榄石晶体}}{Ni_2SiO_4} \tag{4.4}$$

反应（4.4）的平衡常数为：

$$K=\frac{a^{Ol}_{Ni_2SiO_4}}{a^{l}_{SiO_2}\cdot(a^{l}_{NiO})^2} \tag{4.5}$$

上述可写为

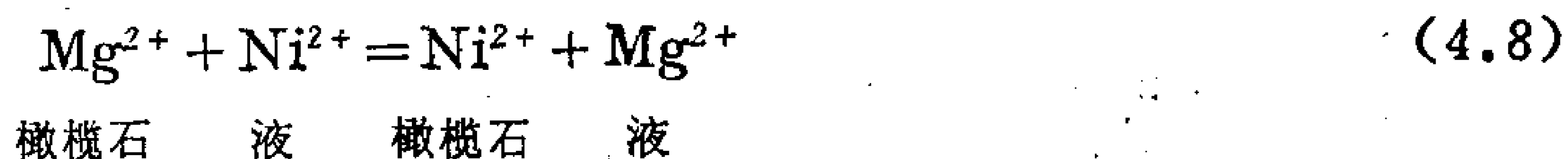
$$K=\frac{K_h^{Ol}\cdot X^{Ol}_{Ni_2SiO_4}}{a^{l}_{SiO_2}\cdot(K_h^{l}X^{l}_{NiO})^2} \tag{4.6}$$

其中K_h为Ni在相应相中的亨利定律常数。因此

$$\ln K=\ln\frac{X^{Ol}_{Ni_2SiO_4}}{(X^{l}_{NiO})^2}-\ln a^{l}_{SiO_2}+\ln K_h^{Ol}-2\ln K_h^{l} \tag{4.7}$$

显然（4.7）式中右方的第一项是同分配系数（K_D）有关的，且可以看出它是依赖于液体中的SiO_2活度和平衡常数（K）。

式（4.4）对于天然岩石体系说来，显然是过分简化了，因为在天然岩石和矿物中存在着Mg（和/或Fe)，所以应考虑以下的交换反应：



$$\underset{\text{橄榄石}}{Mg^{2+}}+\underset{\text{液}}{Ni^{2+}}=\underset{\text{橄榄石}}{Ni^{2+}}+\underset{\text{液}}{Mg^{2+}} \tag{4.8}$$

对于反应（4.8）的平衡说来，就可确定出另一种形式的分配系数：

$$K_D = \frac{[Ni]_{ol} \cdot [Mg]_{liq}}{[Ni]_{liq} \cdot [Mg]_{ol}} = \frac{[Ni]_{ol}}{[Ni]_{liq}} \bigg/ \frac{[Mg]_{ol}}{[Mg]_{liq}} \tag{4.9}$$

这种复合分配系数由恒德逊和克拉塞克（Henderson和Kracek，1927）所导出，常常也称为恒德逊—克拉塞克分配系数。由于这种分配系数反映了真实的交换过程，它受相的主要元素成分的影响就远远小于能斯特分配系数。在恒德逊—克拉塞克分配系数表达式(4.9)中，既考虑了微迹元素（例如Ni）的浓度在两相中的比例，同时也考虑了微迹元素在矿物中所替代的主要元素，即“携带”元素（例如，Mg）在两相中浓度的比例。正因复合分配系数需要对主要元素和微迹元素进行全面精确测定，比较费事，故其在地球化学中的应用远远不如能斯特简单分配系数那样广泛。

4.2 岩浆作用中微迹元素分配和演化的定量模型

在自然地质体系，例如岩浆作用中，元素在不同相间的分配并非是静态下的分配，而是动态的演进式的分配。例如，橄榄石自玄武岩浆中结晶（Ni在橄榄石与熔体间的分配系数≌14)，随着晶体内部结晶Ni将在晶体核心中富集，同时使与之平衡的熔体中的Ni浓度降低。当晶体外层依次结晶时，尽管Ni的分配系数可以不变，但Ni是在熔体中浓度愈来愈低的条件下进行分配的，结果不仅自橄榄石晶体核心到边缘Ni浓度逐渐变低，而且熔体中的Ni也随着橄榄石的晶出而愈益贫化。

上述情况表明，研究微迹元素在岩浆过程中的分配演化规律，仅仅依靠简单的分配定律是不够的，还必须研制出能适用于表征地质体系中各类作用过程微迹元素行为的数学模型。

近年来，由于许多学者的努力，地球化学已经有了模拟多种岩浆作用过程中元素分配演化的定量模型。其中最常应用的为结晶分异和部分熔融过程的模型。所有这些模型都是以微迹元素在晶体相与熔体相之间的分配系数为基础的。在介绍这些模型之前，还必须说明一下有关总分配系数的问题。

在岩浆体系中，无论分异结晶还是部分熔融过程，元素一般是在多种矿物和熔体之间进行分配的。所以就需要能描述元素在矿物集合体与熔体间的总体分配系数。这种总分配系数（D）可按下式计算得出：

$$D = \sum_{i=1}^{n} W_i \cdot K_{D_i} \tag{4.10}$$

其中W_i为每种矿物在集合体中所占的重量百分数，K_{D_i}为元素在每种矿物与熔体间的分配系数。例如对于由60％橄榄石、25％斜方辉石、10％单斜辉石和5％石榴石组成的假想石榴石橄榄岩，如$K_{D(Ce)}^{橄榄石/熔体}=0.001$，$K_{D(Ce)}^{斜方辉石/熔体}=0.003$，$K_{D(Ce)}^{单斜辉石/熔体}=0.1$，$K_{D(Ce)}^{石榴石/熔体}=0.02$，则Ce的总分配系数：

$$D_{Ce} = 0.6 \times 0.001 + 0.25 \times 0.003 + 0.1 \times 0.1 + 0.05 \times 0.02$$
$$= 0.012$$

4.2.1 岩浆结晶过程元素分配演化的定量模型

矿物从岩浆熔体中结晶有以下三类极端情况：

1）晶体与熔体连续再平衡，形成无环带的晶体。

2）只具有表面平衡，这里又有两种情况：

（a）组分在晶体中的扩散比在熔体中慢得多，来不及取得完全平衡，或者已形成的晶体不断从熔体中移去（例如通过重力下沉）。

（b）组分在熔体中的扩散比在晶体中慢得多。

通常，组分在熔体中扩散速率比在晶体中大得多，所以过程2)（b）即使在自然界曾有出现，也极罕见。在大多数情况下2)（a）过程，即分异结晶（只具表面平衡），则是最可能的过程。因为，侵入体中常常存在着堆晶岩和带状晶体。近年来对于元素在玄武岩和黑曜岩熔体以及在硅酸盐矿物中的扩散系数已经进行了许多研究（Hofmann and Hart, 1975, 1978; Nelson and Dash, 1976）。利用这些数据，结合考虑岩浆房中的动力学，已初步证明一个5mm的斑晶可在3500年内与熔体达到90%的平衡（扩散速度$=10^{-13}cm^2/s$）；一个大的（2km）对流岩浆房可在大约2000年中达到固相线下的温度，并且在这样的岩浆体系中斑晶存在的时间可以容许晶体和熔体的相当程度的再平衡。因此，分异结晶过程严格地说只在较小冷却的岩浆体中发生，在其中晶体存在的时间大概小于几百年。

1．分异结晶过程研究一个包含不同组分的总摩尔数为n的有限岩浆房，其中包括有y摩尔的微迹元素组分Tr（例如Ni）。因此，体系中Tr的摩尔份数为$X_{Tr}=\frac{y}{n}$。

当一种含Tr的矿物结晶时，如果每个相继的晶体内层来不及与残余熔体保持平衡，这或者由于组分在晶体中扩散得慢，或者由于晶体发生下沉，则经短时间后：$n\to dn$，$y\to dy$

这时晶体和熔体中Tr的浓度可以下式表示：

$$X_{Tr晶体}=\frac{dy}{dn};\quad X_{Tr熔体}=\frac{y-dy}{n-dn} \tag{4.11}$$

由于Tr为微迹元素服从亨利定律，于是根据分配定律则有：

$$X_{Tr晶体}=\frac{dy}{dn}=K_D X_{Tr熔体} \tag{4.12}$$

然而dy/dn也可直接通过$X_{Tr熔体}$来表示。从式(4.11)，$X_{Tr熔体}=(y-dy)/(n-dn)$。相对于y，dy可忽略不计，而相对于n，dn可以忽略不计。则有：

$$X_{Tr熔体}=\frac{y}{n}，所以 y=n\cdot X_{Tr熔体}$$

对上式两边对n进行微分，则得

$$\frac{dy}{dn}=n\frac{dX_{Tr熔体}}{dn}+X_{Tr熔体}$$

现将dy/dn的表达式代入式（4.12）：

$$K_D X_{Tr熔体}=n\frac{dX_{Tr熔体}}{dn}+X_{Tr熔体} \tag{4.13}$$

整理式（4.13）可得：

$$\frac{1}{X_{Tr熔体}(K_D-1)}\cdot dX_{Tr熔体}=\frac{1}{n}\cdot dn \tag{4.14}$$

通过对（4.14）式在X°_{Tr}和X_{Tr}之间以及在初始熔体量n°和最终熔体量n之间进行积

分，就可得出分异结晶过程中该微迹元素浓度的总体变化：

$$\ln\frac{n}{n^{\circ}}=\frac{1}{K_{\mathrm{D}}-1}\ln\left(\frac{X_{\mathrm{Tr}\,熔体}}{X_{\mathrm{Tr}\,熔体}}\right) \tag{4.15}$$

经改写则有

$$\frac{X_{\mathrm{Tr}\,熔体}}{X_{\mathrm{Tr}\,熔体}}=\left(\frac{n}{n^{\circ}}\right)^{(K_{\mathrm{D}}-1)} \tag{4.16}$$

(n/n°)为残留熔体占原始熔体的百分数，以F表示，1—F就反映岩浆的结晶程度。于是则有：

$$X_{\mathrm{Tr}\,熔体}=X^{\circ}{}_{\mathrm{Tr}\,熔体}\cdot F^{(K_{\mathrm{D}}-1)} \tag{4.17}$$

此式就是瑞利分馏定律Rayleigh fractionation law)。其中 $X_{\mathrm{Tr}\,熔体}$是分异岩浆中微迹元素（Tr）的浓度，$X_{\mathrm{Tr}\,熔体}$是Tr在原始母岩浆中的浓度，K_{D}为Tr在晶体与熔体间的分配系数。

将式（4.16）代入式（4.12），则可得出Tr在晶体中浓度随F变化的关系式：

$$X_{\mathrm{Tr}\,晶体}=K_{\mathrm{D}}\cdot X_{\mathrm{Tr}\,熔体}=K_{\mathrm{D}}\cdot X^{\circ}{}_{\mathrm{Tr}\,熔体}\cdot F^{K_{\mathrm{D}}-1} \tag{4.18}$$

一般岩浆中的结晶多形成一种以上的矿物，因此，需要采用总分配系数（D）代替K_D，为此则有：

$$\frac{X^{\circ}{}_{\mathrm{Tr}\,熔体}}{X^{\circ}{}_{\mathrm{Tr}\,熔体}}=F^{(D-1)} \tag{4.19}$$ ❶

$$\frac{X^{\circ}{}_{\mathrm{Tr}\,晶体}}{X^{\circ}{}_{\mathrm{Tr}\,熔体}}=D\cdot F^{(D-1)} \tag{4.20}$$ ❶

以岩浆中微迹元素的瞬间浓度相对于母岩浆中该元素的原始浓度的比值（$X_{\mathrm{Tr}\,熔体}/X^{\circ}{}_{\mathrm{Tr}\,熔体}$）为纵坐标，以$F$值为横坐标，并对$D$赋予不同的值，就可作出反映瑞利分馏定律的图解(图4.1(a))。由图4.1(a)可见，凡是总分配系数D小于1的元素均随F值的减小(即结晶程度的增长）而在残余岩浆熔体中逐步浓集起来，这些元素则称之为不相容元素(incompatible elements)。当总分配系数$D=0$时，$X_{\mathrm{Tr}\,熔体}/X^{\circ}{}_{\mathrm{Tr}\,熔体}=\frac{1}{F}$，这是岩浆分异结晶过程中微迹元素可能浓集的极限情况，说明微迹元素随岩浆分异结晶，其浓度增长不能超出图4.1(a)中$D=0$的曲线之上。然而，D大于1的元素则倾向在矿物晶体中富集，并随这些矿物的析出而逐步在残余岩浆中贫化，这样的元素则称为相容元素（compatible elements)。

在上述定量模型的推导中是以下面两点假定为前提的：(1)在整个结晶过程中晶体与熔体之间具有表面平衡，且其分配系数或总分配系数始终保持固定；(2)自岩浆中结晶的矿物种类及其相对比例始终保持固定。在真实岩浆结晶过程中，显然这两种假定均是偏离实际情况的。因此，近年来一些学者正在研究探索改善这类模型的途径。然而，从上述模型在解决许多实际问题所获结果看，它的意义和效果均是令人满意的（参看第八章)。

2．平衡结晶过程如岩浆结晶过程中晶体不发生下沉分离，或者岩浆冷却得足够慢，而组分扩散速率又足够快，则结晶的晶体内部就可与熔体保持平衡，这样就出现平衡结晶，即前述指出的第1种情况。

---

❶ 如以重量浓度（ppm）表示，式（4.19）可写为$C_l/C_0=F^{(D-1)}$；式（4.20）为$C_s/C_0=D\cdot F^{(D-1)}$。

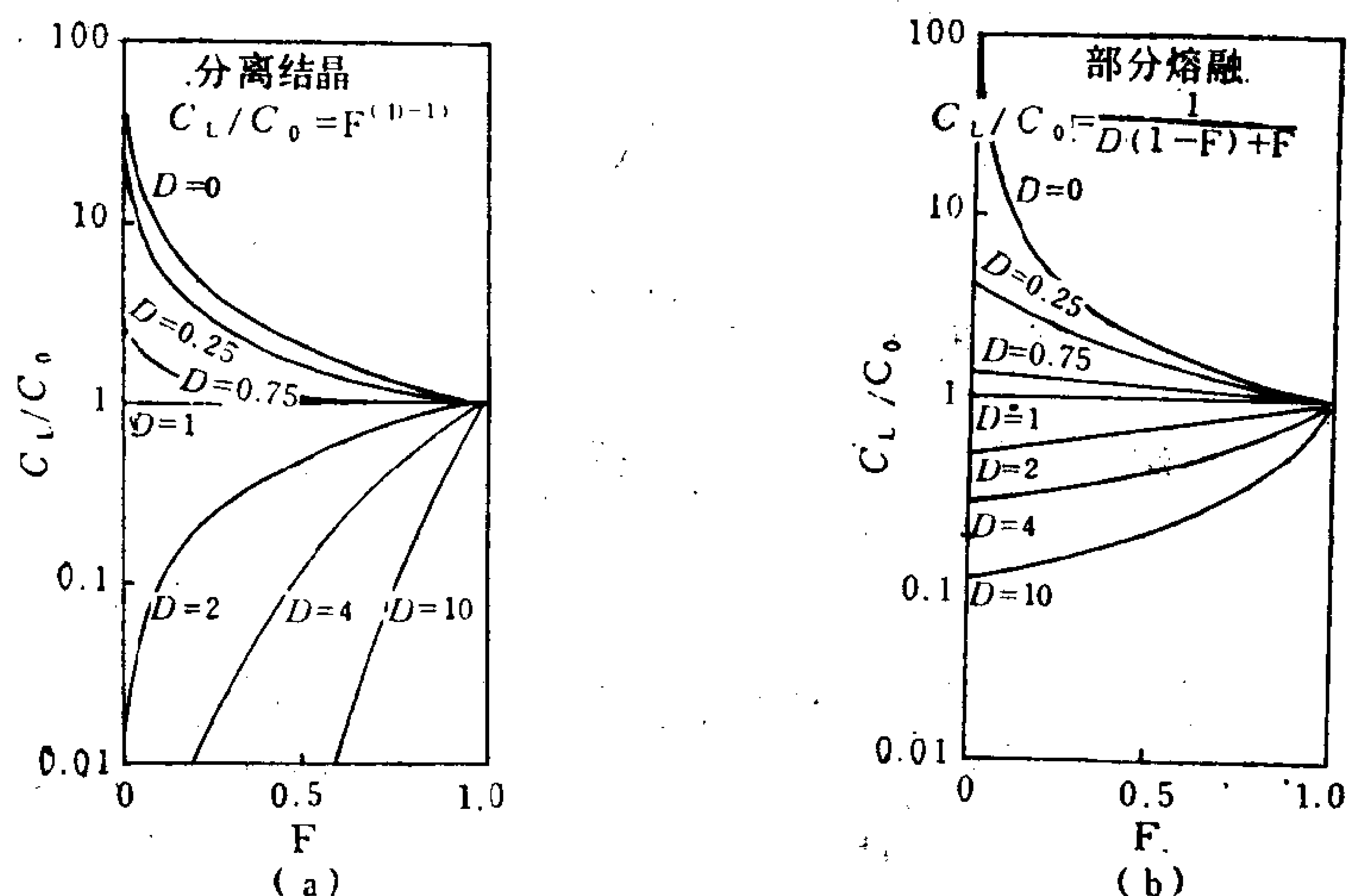


图 4.1 分异结晶(a)和部分熔融(b)过程中微量元素在熔体中的浓度与结晶程度和熔融程度，总分配系数D的关系

根据平衡结晶的条件，按照上述类似的推导方法，得出的平衡结晶过程中微迹元素分配演化的定量模型为：

$$X_{Tr熔体}/X^{\circ}_{Tr熔体}=1/D(1-F)+F \qquad (4.21)$$

除此以外，近年来还研制过适用于岩浆结晶更复杂过程的一些定量模型。例如，伴随一种流体相逸出的分异结晶模型（C. J. Allégre等，1977），在对流岩浆房中分异结晶的模型（J. A. Burton, 1978），多重次矿物析出的分异结晶模型以及堆晶间隙捕获岩浆熔体微迹元素的分配规律等（A. T. Anderson et al, 1969; F. Albarèd, 1976）。这些我们不再介绍，读者可参阅有关文献（Allègre and Minster, 1978）。

4.2.2 部分熔融过程

1．部分熔融的一般情况　上述有关微迹元素行为的一般原则，也可在一定程度上应用于形成岩浆熔体的部分熔融过程，说明随部分熔融程度微迹元素在形成的岩浆中富集或贫化的趋势。研究部分熔融定量模型的工作由盖斯特（Gast, 1968）开始，然后肖（Shaw, 1970）、格林兰德（Greenland, 1970）、阿尔巴雷德和鲍亭加（Albarede and Bottinga, 1972）、赫尔托根和吉贝尔斯（Hertogen and Gijbels, 1976）等人进行了三种部分熔融模型的详细研究：

1）在整个部分熔融过程中熔体与残余的固相发生连续的再平衡，直到熔体的移出。这种部分熔融称为批次熔融（batch melting）或平衡熔融。

2）部分熔融产生的无限小量的熔体连续地自残余相移出。此即分馏熔融（fractional melting）。

3）部分熔融产生的熔体连续自残余固相移出，但均聚集于一个岩浆房中，并经充分混合最后得出一种平均成分。

2．批次（或平衡）部分熔融过程是自然界最常见或最可能的部分熔融过程。为了推导出微量元素在产生的熔体中的浓度与部分熔融程度的关系式，仍然需作如下假定：

（1）在整个部分熔融过程中元素在固相与液相之间的总分配系数始终保持不变。

（2）固体中各矿物相对形成熔体的贡献的比例保持不变。

基于以上假定，肖（Shaw, 1970）导出了如下批次熔融的定量模型：

$$c_L/c_0=1/[(D_0-PF)+F] \tag{4.22}$$

其中c_L为微量元素在形成熔体中的重量浓度，c_0为微量元素在母体岩石中的原始重量浓度，D_0为微迹元素在熔融开始时在母岩矿物集合体与熔体之间的总分配系数，F为形成的熔体占母岩的重量百分数，反映部分熔融的程度（注意：F值由0到1表明熔融程度增大，这点与分异结晶的情况不同）；$P=\sum_{i}^{n}P_iKD_i$，为元素在被熔参加形成熔体的那些矿物与熔体间的总分配系数，在其中P_i为每种矿物在该熔体中所占的标准百分数。

若各种矿物相的熔化是按照它们在母岩石中的标准比例进行，亦即熔化过程中W_i保持不变，或者形成的熔体与母岩具有相同的成分，则式（4.22）可以简化为：

$$c_L/c_0=1/[D_0+F(1-D_0)] \tag{4.23}$$

在其中D_0代替了P。此式称为模式批次熔融模型（modal meling）。

改写式（4.23）可得：

$$c_L/c_0=1/[D_0(1-F)+F] \tag{4.24}$$

在地壳中要确定一种岩浆形成的原岩及其矿物成分一般是很困难的，因此，式(4.24)的应用受到很大限制。但部分熔融的残余固相往往可以在岩石深源包体中找到，所以赫尔托根和吉贝尔斯（1976）就转而考虑更适用的模型，亦即在方程式中只包括可能为母岩的微迹元素浓度，熔体自残余体移出时残余固体的矿物成分以及部分熔融的程度。他们证明了在熔体移出时微迹元素在残余固体与熔体之间的总分配系数D可由下式给出：

$$D=(D_0-PF)/(1-F)$$

或

$$D(1-F)=(D_0-PF) \tag{4.25}$$

代入式（4.22）则得出：

$$c_L/c_0=1/[D(1-F)+F] \tag{4.26}$$

此式即为常用的批次熔融的定量模型。它表明当熔体自残余体移出时，c_L/c_0（熔体中一种给定微迹元素的浓度与母岩中该元素原始浓度的比率）只依赖于该元素在残余固体与熔体间的总分配系数（D）及部分熔融程度（F）。于是一种原来存在过，而后来在部分熔融过程中被熔尽或反应耗尽的矿物，就不再影响熔体的微迹元素成分。

微迹元素在残余体中的浓度（c_s）与母岩中该元素的原始浓度（c_0）之比值（c_s/c_0），可以根据$c_s/c_0=c_L/c_0\cdot D$这种关系式而计算出来，因为根据分配系数的定义，$D=c_s/c_L$。

对于批次部分熔融说来，c_L/c_0与F的关系可以图4.1(b)表示。由图可见：（1）当部分熔融程度很小时，即$F\to 0$，$c_L/c_0\to 1/D$，微迹元素在所形成的熔体中富集或贫化的程度最大，随F增大，则熔体中微迹元素的富集和贫化程度逐渐减小，当岩石全熔，即$F=1$时，熔体中元素浓度就完全与母岩中该元表的原始浓度趋于一致；（2）总分配系数$D<1$的不相容元素，在形成的熔体中发生富集，但其最大富集浓度不能超出$D=0$的曲线，当$D=0$时，$c_L/c_0=1/F$，这点与分异结晶过程中的情况一致；（3）总分配系数$D>1$的相容元素在部分熔融形成的熔体中发生贫化，但同分异结晶的情况不同，在部分熔融过程中相容元素的浓度随熔融程度（F）的增大表现为缓慢增大，而在分异结晶过程中，它们随结晶程度增大（F值减小）表现为在残余岩浆中的迅速贫化（对比图4.1的（a）和（b））。

应用这种差别，可以判别一个岩浆岩系列是岩浆分异结晶的产物，还是由部分熔融机制所造成（Hanson，1978）。

3．熔体连续移出的部分熔融（fractional melting） 对于这种类型的部分熔融，由瑞利分馏定律可导出如下模型：

$$\frac{c_L}{c_0}=\frac{1}{D_0}\left(1-\frac{PF}{D_0}\right)^{(1/P-1)} \tag{4.27}$$

对于模式熔化，式（4.27）变为：

$$\frac{c_L}{c_0}=\frac{1}{D_0}(1-F)^{\left(\frac{1}{D_0}-1\right)} \tag{4.28}$$

其中，c_L、c_0、D_0、P与F的涵义同式（4.22）。

在自然界中，连续移出无限小量的熔体是很难设想的，因此，式（4.27）和（4.28）只能代表部分熔融的极限情况。

4．熔体的连续移出和聚集 如果部分熔融过程中，连续移出的熔体聚集于一个岩浆房中，并良好地混合，则熔体中微迹元素的平均浓度（$\bar{c}_L$）为：

$$\frac{\bar{c}_L}{c_0}=\frac{1}{F}\left[\left(1-\frac{PF}{D_0}\right)^{1/P}\right] \tag{4.29}$$

对于模式熔融则为：

$$\frac{\bar{c}_L}{c_0}=\frac{1}{F}\left[1-(1-F)^{1/D_0}\right] \tag{4.30}$$

4.3 分配系数的测定及其影响因素

上述所有定量模型均是以矿物和熔体间的元素的平衡分配系数为基础的。因此，测定元素在不同相间的分配系数是能够应用分配定律及各类岩浆作用过程中元素分配演化模型的关键。

4.3.1 分配系数的测定

目前测定分配系数的方法有两类：

1）直接测定地质体中两种平衡共存相中元素的浓度，并按能斯特分配定律（$c_s/c_L=K_D$）计算出元素的分配系数。例如，通过测定火山岩中的斑晶矿物和基质（代表与矿物平衡的熔体），或者测定现代火山熔岩流中的矿物与淬火熔体（玻璃）以及测定岩石中的共存矿物（求得元素的矿物/矿物分配系数）。目前，应用最广泛的是斑晶/基质法。现将运用此法得出的某些微迹元素在各种矿物与不同成分熔体间的分配系数数据列于表4.1、4.2和4.3中。

2）通过实验方法，使一种矿物和一种液体（熔体或溶液）处于平衡，或使两种矿物达到平衡，并使微迹元素在两相中达到溶解平衡，然后测定该元素在两相中的浓度，得出分配系数。迄今以这种方法测得的数据为数尚少。

这两种方法测定元素的分配系数均存在一定的问题。前一种方法主要的困难是：（1）对于整体斑晶和熔体是否取得平衡不易证明。例如矿物斑晶常具有环带状构造，甚至有些晶体虽然主要组份是均一的，但微迹元素的浓度则是分带的。这些均说明平衡是不完全的，用这种方法测定的只是有效分配系数（effective partition coefficient）或似分配系

表 4.3 英安岩、流纹岩中稀土元素在副矿物与基质间的分配系数

（据Henderson，1982）

元素	褐帘石	磷灰石		锆石		榍石①
	（一个样品）	范围	平均	范围	平均	（一个样品）
La	820					
Ce	635	17—53	31	2.3—7.4	4.2	53.3
Nd	460	21—81	50	2.0—6.5	3.6	88.3
Sm	205	21—90	54	2.6—6.5	4.3	102
Eu	80	15—21	27	1.1—5.2	3.4	101
Gd	130	22	①			102
Tb	71					
Dy		17—69	42	38—54	48	80.6
Er		14—51	31	120—150	140	58.7
Yb	8.9	9—37	21	240—300	280	37.4
Lu	7.7	8—30	17	280—390	345	26.9

① 当只有一或两个数据有效时，表中只在范围栏中给出该数据，而不给平均值。表4.1到表4.3的数据来源见Henderson（1982）；Inorganic Geochemistry。

数（apparent partition coefficient），而不是平衡分配系数。（2）另一个困难是必须把矿物分选得足够纯，对于不相容元素说来基质的少量污染，而对过渡型元素说来微量的不透明矿物包裹体均会导致错误的分配系数值。（3）难于知道体系是在什么条件（温度和压力）下达到平衡的以及在岩浆冷却和上涌过程中已存在的斑晶是否发生过某种再平衡或融变。

第二种方法也存在着难于证明平衡是否达到的问题。其次是难将矿物与富集微迹元素的相分离干净，并且也难于将淬火时在晶体周围形成的杂质清除掉。最后，还有在某些实验采用的微迹元表浓度远远高于自然体系，可能不完全适合于稀溶液体系的问题。

从动力学角度看，还存在着这样的问题，即在结晶过程中组分在熔体中的扩散是否能足够快速，以至能保持正在生长的晶体周围的熔体成分完全与岩浆房熔体的总成分相一致。如果情况不是这样，则平衡分配系数就不适用，相反地倒是必须采用有效分配系数。这种分配系数将取决于晶体生长速率与熔体中元素扩散系数的相对大小。

伍德和弗雷泽（Wood和Fraser，1978）指出，当元素的分配系数>1，并且服从瑞利分馏定律的情况下，似分配系数会大于平衡分配系数。但如果晶体的成分环带状变化是由于熔体中物质向正在生长的晶体缓慢扩散的结果，则似分配系数将具有异常低的值。因此，在应用共存相全分析（即挑选单矿物分析的数据）所得的微迹元素分配系数时，应特别注意上述情况。然而伍德和弗雷泽认为，尽管存在上述问题，似分配系数反映真实地质体系中元素的行为要比真正的平衡分配系数还要更精确些。

4.3.2 分配系数的影响因素

元素的分配系数随温度、压力和各相的化学成分而变化。关于这些效应的资料，鉴于前述的分析测试方面的困难至今仍然很少。

1．温度对分配系数的影响

由热力学可知，分配系数按照下列关系随温度而变化：

$$\left(\frac{\partial \ln K_D}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

所以

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H}{RT} + B \tag{4.31}$$

其中ΔH代表微迹元素在两种相中溶解热的差值，而B为积分常数。分配系数与温度的这种函数关系便是设计微迹元素地质温度计的理论根据。

温度效应在很大程度上取决于所考虑的元素和矿物相。例如，温度对于Sr在单斜辉石与熔体（液相）之间的分配系数，$K_{Sr}^{Cpx/Liq}$的影响在1100—1200℃范围内就相对小些(Shimizn, 1974; Sun and Williams et al., 1974)，然而Sr在斜长石和熔体（液相）之间的分配系数在1200—1300℃温度范围内相对变化可达大约70%(Weill等, 1973; Sun and Williams等, 1974)。后一个分配系数能在熔体总成分的有限范围内做为地质温度计使用(除了在做校正实验时所用的那种成分之外)。然而，近似地说，温度效应在一定的情况（例如，对于1100—1300℃的玄武岩浆，650—800℃的花岗质岩浆）下，对上述元素说来是可以忽略不计的。

2．压力对分配系数的影响

一般说来，微迹元素在凝聚相间的分配系数对压力的变化是不敏感的，因为微迹元素的溶解能引起的相的体积变化是极小的。例如，已有实验提供有关K、Rb、Sr和Ba在单斜辉石与熔体之间的分配系数随压力变化的证据，但该效应似乎显得过小以致不具有做为地质压力计的实际意义。另外，还有人对于这些碱性元素在单斜辉石和熔体间分配系数的变化原因，宁愿解释为由矿物成分变化（增加了硬玉的成分）所引起，而不认为是压力的效应。实验研究还初步表明，Th和U在透辉石和熔体间的分配系数(Seitz, 1973) 及REE（稀土元素）在石榴石和单斜辉石间的分配系数在误差范围内似乎不受压力的影响。

3．氧逸度对分配系数的影响

对于某些变价的微迹元素，诸如Eu和Ce等，氧逸度不仅能影响它们在体系中Eu^{2+}/Eu^{3+}和Ce^{3+}/Ce^{4+}的比值，而且也影响它们的分配系数。韦尔和德拉克（Weill和Drake, 1973）已通过实验研究标定了Eu在斜长石和熔体间分配系数对氧逸度的依赖关系，而德拉克（Drake, 1973）已将这种关系用于解决自然体系中的问题。

4．晶体和液体相成分对分配系数的影响

对元素分配系数定量应用说来，更为重要的是矿物晶体与液相（熔体或溶液）双方成分的影响。研究已经证明Sr在斜长石与熔体间的分配系数，$K_{Sr}^{Plag/Liq}$，随斜长石的Na含量的增长和熔体的酸性增强而增大（Sun等，1974）。哈尔特等（Hart等）已证明，Ni在橄榄石与熔体间的分配系数，$K_{Ni}^{Ol/liq}$，随熔体中Fe/Mg比的增大而增大。由表4.1和表4.2的数据对比也可看出，任何一种元素在一种给定矿物与熔体间的分配系数，一般均是在硅质较富的岩石中较大。因此，在应用已发表的分配系数值时，必须注意所研究的对象，其成分是否与测定该数据的体系的成分相近似。

微迹元素在矿物与液相间的分配系数大小，在很大程度上取决于该元素在矿物晶格中与主元素类质同象置换的难易程度。例如Rb在KCl晶体与熔体之间的分配系数(在775℃时)为0.65，而在NaCl晶体与溶体之间的分配系数（在800℃时）仅为0.012，其内在原因则为：Rb^+（半径＝1.52Å）与K^+（半径＝1.38Å）晶体化学性质更为相近，更易在KCl晶体中替换K^+；而与Na^+（1.02Å）的晶体化学性质差异较大，在NaCl晶格中不易发生类质

同象置换。过渡型离子 Ni 在橄榄石与熔体中有很大的K_D值，这里不仅由于Ni^{2+}（半径＝0.69Å）与Mg^{2+}（半径＝0.72Å）具有相近的晶体化学特征，而且还因为Ni^{2+}在橄榄石晶格的八面体位置中具有很高的晶体场稳定能。

昂努玛等（Onuma et.al.1968）和詹森（Jensen, 1973）较详细地研究了离子半径与电荷对元素分配系数的影响。对于不同的离子说来，如将它们的K_D值与离子半径的关系作图表示，则可得到相同电荷或电价离子的较平滑的曲线（图4.2和图4.3）。

虽然，图中的数据点不够多，曲线的拟合也可能不够确定，但是所得的模式清楚地显示出，离子半径与晶体构造对于元素分配的控制作用。图4.2中在两个不同的离子半径的位置上出现两个分配系数的峰，这完全可以归因于在单斜辉石的构造中存在M_1和M_2两种具不同大小的配位位置。该峰值位置本身给出了一种可能实际上不存在的离子的半径。假如这种离子存在，它通过替代晶体构造中的主元素必定能使该体系获得最大稳定性。许多过渡型金属离子（Cr^{3+}、Ni^{2+}等）常常因为晶体场效应，而偏离图4.2中的曲线。

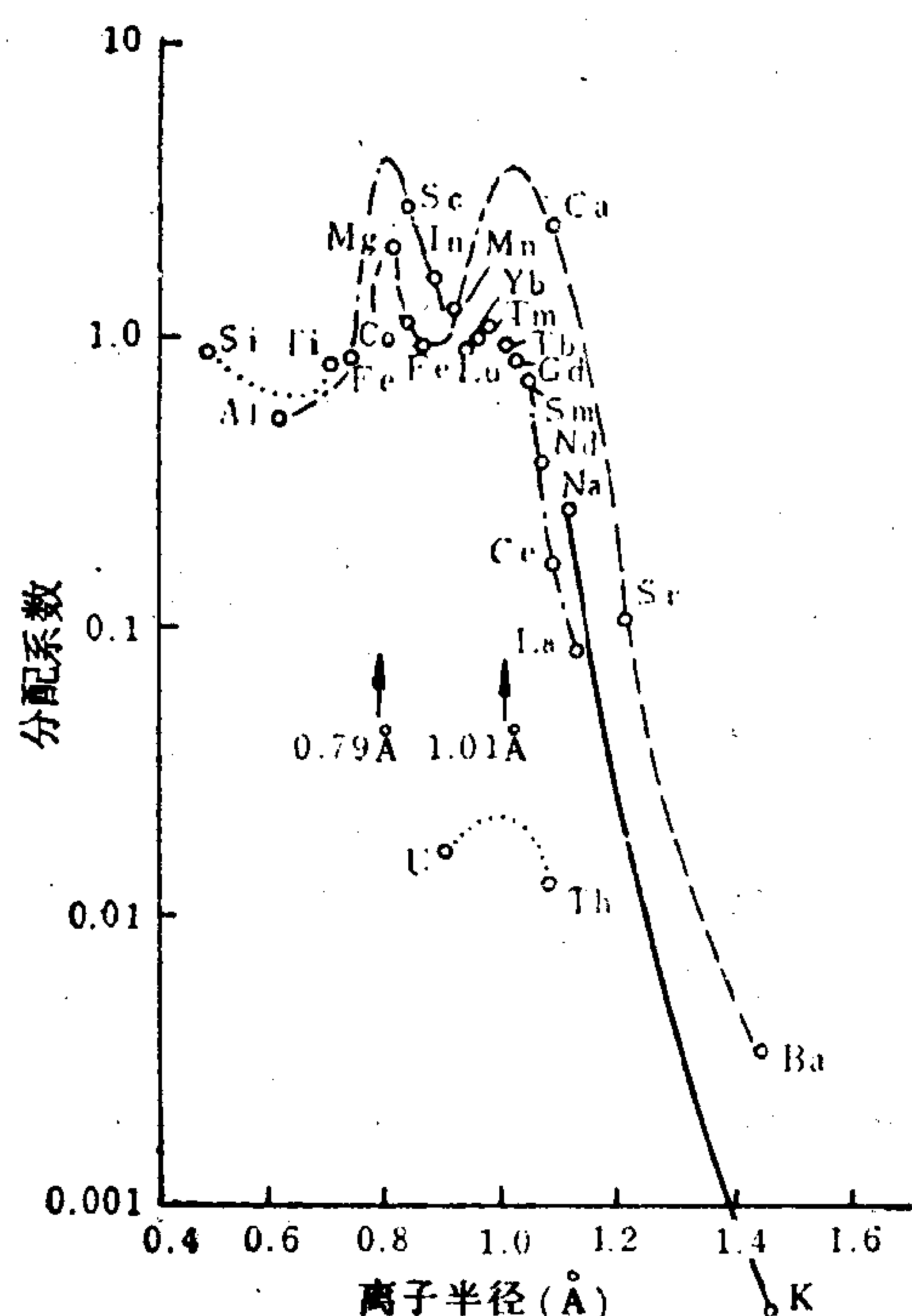


图 4.2 普通辉石—基质共存相间元素分配系数与离子半径的关系

（据Jensen, 1973）

注：离子半径值引自Whittaker和Muntus(1970)

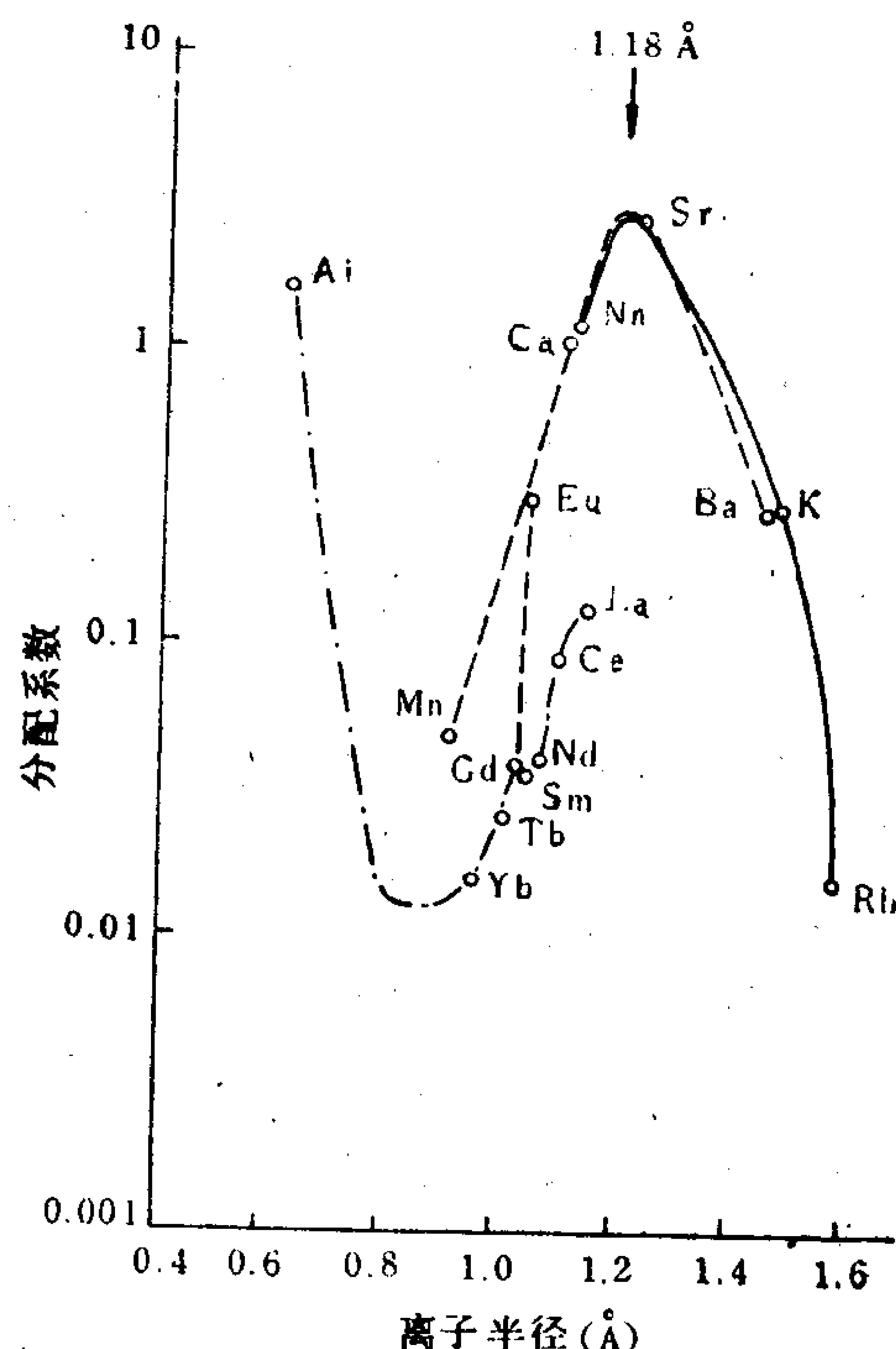


图 4.3 斜长石—基质共存相间元素分配系数与离子半径的关系

（据Jensen, 1973）

注：离子半径值引自WhittMaker和Muntus, (1970)

由于微迹元素的分配系数常随矿物的成分而变化，所以前述的相容和不相容元素也不是固定不变的。因为在岩浆演化过程中平衡的矿物组合可以发生改变，例如在熔融过程中某些矿物可以耗尽，而在结晶过程中老的矿物可以停止结晶和新的矿物可以出现，这些均能使某种元素从相容（$D>1$）变为不相容（$D<1$），反之亦然。例如，Sr在超基性成分熔体结晶时是不相容元素，但在熔体中析出大量斜长石时就将变为相容元素；对K说来，如

果岩浆结晶的矿物组合包括大量云母、角闪石或钾长石，则它就成为相容元素，否则就将是不相容元素。通常人们将一些亲石的微迹元素，诸如K、Rb、Sr、Ba、Zr、Th以及轻稀土元素（LREE）等叫做不相容元素，这均是对于幔源岩浆产生和演化过程所包含的普通矿物（橄榄石、辉石、尖晶石、石榴石等）而言的。某些学者有时也从这种意义上考虑，称上述元素为亲石大离子（LIL）元素。

4.4 稀土元素的地球化学行为

稀土元素是微迹元素中一组独特的成员，稀土元素地球化学近年来获得异常迅猛的发展，并广泛地应用于解决各类岩石成因及成矿问题，日益受到国内外地球化学家、岩石学家、矿床学家等的重视。

4.4.1 稀土元素的晶体化学和地球化学性质

1．稀土元素的电子构型

稀土元素，包括从镧到镥（原子序数57—71）的15种元素，在周期表中属ⅢB族。所有的稀土元素具有十分相似的化学和物理性质，因为它们的电子构型非常近似（表4.4）。由于钇(原子序数39)亦属ⅢB族的一个成员，并且显示出与“镧系元素”相似的化学性质，所以有时也将它包括在稀土元素之内。

稀土元素的电子构型如表4.4所示。由表可见，镧原子呈基态时，其外层电子构型为$5d^1 6s^2$；但下一种元素Ce就有一个电子充填于$4f$亚层中。以后的元素的电子充填均是进入$4f$亚层，直至镱（Yb）将$4f$亚层完全充满为止。$4f$亚层的电子由于受到$5s^2$和$5p^6$亚层中8个电子的很好屏蔽，它们不大明显地参与化学反应。因此，$4f$亚层中电子数目的任何

表4.4 REE的原子量（1973）及电子构型

（据 Henderson，1984）

原子序数	原子量	符号	构型 0	构型 +1	构型 +2	构型 +3
57	138.9055	La	$[Xe]5d^1 6s^2$	$[Xe]5d^2$	$[Xe]5d^1$	$[Xe]4f^0$
58	140.12	Ce	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^1$	$[Xe]4f^2$	$[Xe]4f^1$
59	140.9077	Pr	$[Xe]4f^3 6s^2$	$[Xe]4f^3 6s^1$	$[Xe]4f^3$	$[Xe]4f^2$
60	144.24	Nd	$[Xe]4f^4 6s^2$	$[Xe]4f^4 6s^1$	$[Xe]4f^4$	$[Xe]4f^3$
61	(145)	Pm	$[Xe]4f^5 6s^2$	$[Xe]4f^5 6s^1$	$[Xe]4f^5$	$[Xe]4f^4$
62	150.4	Sm	$[Xe]4f^6 6s^2$	$[Xe]4f^6 6s^1$	$[Xe]4f^6$	$[Xe]4f^5$
63	151.96	Eu	$[Xe]4f^7 6s^2$	$[Xe]4f^7 6s^1$	$[Xe]4f^7$	$[Xe]4f^6$
64	157.25	Gd	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^1$	$[Xe]4f^7 5d^1$	$[Xe]4f^7$
65	158.9254	Tb	$[Xe]4f^9 6s^2$	$[Xe]4f^9 6s^1$	$[Xe]4f^9$	$[Xe]4f^8$
66	162.50	Dy	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	$[Xe]4f^{10} 6s^1$	$[Xe]4f^{10}$	$[Xe]4f^9$
67	164.9304	Ho	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	$[Xe]4f^{11} 6s^1$	$[Xe]4f^{11}$	$[Xe]4f^{10}$
68	167.26	Er	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	$[Xe]4f^{12} 6s^1$	$[Xe]4f^{12}$	$[Xe]4f^{11}$
69	168.9342	Tm	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	$[Xe]4f^{13} 6s^1$	$[Xe]4f^{13}$	$[Xe]4f^{12}$
70	173.04	Yb	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	$[Xe]4f^{14} 6s^1$	$[Xe]4f^{14}$	$[Xe]4f^{13}$
71	174.97	Lu	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^{14} 6s^1$	$[Xe]4f^{14} 6s^1$	$[Xe]4f^{14}$

[Xe]＝氙的构型$1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$。

差异既不导致化学行为的很大不同，也不引起明显的配位场效应。所以，REE 倾向于在任何地质体中成组地出现，而不单个或少数几种组合在一起产出。当硅酸盐与金属或硫化物相共存时，REE 优先浓集于硅酸盐中，所以它们具有亲石性。它们常常呈痕量存在于许多矿物中，只在很少有的情况下才呈高浓集状态产出。因此，REE 也倾向为分散元素。

一般将REE 划分为两个亚族：（1）轻稀土元素（LREE）或铈族稀土元素，包括由La到Eu，它们具有较低的原子序数和较小的质量；（2）重稀土元素（HREE），包括Gd到Lu，它们具有较高的原子序数和较大的质量。有人把钇（Y）也列入重稀土元素亚族，故有时也把Ga到Lu加上Y称为钇族稀土元素。为了更细致地反映地质体中REE 的组成特征，有时还采用三分的方案：轻稀土元素（La—Nd），中稀土元素（MREE：Sm—H_0）和重稀土元素（Er—Lu）。

尽管REE 具有相似的化学行为，这些元素还是能通过某些成岩和成矿过程发生彼此间的部分分离。这也是由于REE 电子构型对它们离子价态和半径施加影响的结果，同时也与REE在造岩矿物中阳离子配位多面体类型众多和大小变化有关。

2. REE 的价态

REE 是强的正电性元素，所以在化学上它们是以离子键性为特征，多数情况下只含有极小的共价成分。

一般认为，REE的电离顺序是首先移去6*s* 亚层上的两个电子，然后是丢失 1 个 5*d* 或者4*f* 电子，因为 5*d* 或 4*f* 电子在能量上相对接近于 1 个6*s* 电子。本可设想再从 4*f* 移去 1 个，即第 4 个电子，但是这第 4 个电子的电离能实在太高。因此，实际上全部 REE 在化学上和地球化学上均显示出为三价离子状态，只有Eu和Yb可以呈现二价状态以及Ce和Tb可以存在四价状态。造成这种情况的原因是，Eu^{2+}和Tb^{4+}具有半充满的 4*f* 亚层，Yb^{2+}具有全充满的4*f* 亚层，而 Ce^{4+}则具有贵气体氙（Xe）的电子构型（见表 4.4）。这些电子构型可以提高各该价态离子的稳定性。

自然体系中，已有的证据只能说明确有二价铕离子（Eu^{2+}）和四价铈离子（Ce^{4+}）的存在 。在任何矿物或天然水介质中直到现在还未发现Tb^{4+}的存在。由于在炭质球粒陨石的某些包体中存在着Eu和Yb的负异常，并且两者的浓度间具有连系性，故推断 Yb^{2+}在自然界是存在的。然而，Yb^{2+}的存在要求极其还原的条件（例如比形成月岩时还要更还原的条件），所以在地壳的正常条件下，镱只呈Yb^{3+}出现。

变价离子（Eu、Ce 等）不同价态的比例取决于体系的成分、氧逸度、温度和压力。下面将简单讨论这些效应。

1）成分控制

莫里斯和哈斯金（Morris和Haskin，1974）研究证明，在 Ca、Mg、Al-硅酸盐熔体中 Eu^{2+}/Eu^{3+}比值随（Al+Si）/O 比率的增长，亦即随熔体聚合程度的增长而明显增大。莫里斯和哈斯金所研究的成分变化范围是很宽的，而在自然体系中成分变化要小得多，故成分效应是有限的。据此，德拉克和威尔（Drake和Weill，1975）提出，Eu^{2+}/Eu^{3+}比值的变化能够用于确定体系的氧化-还原条件。当然，成分的控制作用还需要进一步研究。

2）氧化-还原条件

岩石和水体系中氧化-还原条件的确定一般根据测定Me^{2+}/Me^{3+}或Me^{4+}/Me^{3+}的比值，假若已知温度、

压力和成分的效应，则这种方法是可行的。应用矿物中Eu^{2+}/Eu^{3+}比值做为成岩成矿过程中氧逸度(f_{O_2})的指示，已经引人注目。费尔泼茨（Philpotts, 1970）指出，Sr^{2+}和Eu^{2+}离子半径和电荷的十分相似性将导致这两种离子在岩石体系中具有几乎为理想型的分配行为。这种相似性能被用来计算一个体系中的Eu^{2+}/Eu^{3+}比值，从而也能计算出氧逸度。在这种体系中Eu^{2+}在矿物和熔体（例如，硅酸盐熔体和斜长石）之间的分配，明显不同于Eu^{3+}。其一般原理是：对于两种共存相α和β说来，在平衡时Eu浓度的关系为：

$$[Eu]_\alpha = [Eu^{2+}]_\alpha + [Eu^{3+}]_\alpha$$

$$[Eu]_\beta = [Eu^{2+}]_\beta + [Eu^{3+}]_\beta$$

因此：

$$[Eu]_\beta = D^{\beta/\alpha}_{Eu^{2+}}([Eu]_\alpha - [Eu^{3+}]_\alpha) + D^{\beta/\alpha}_{Eu^{3+}}[Eu^{3+}]_\alpha \tag{4.32}$$

或

$$[Eu^{3+}]_\alpha = ([Eu]_\beta - D^{\beta/\alpha}_{Eu^{2+}}[Eu]_\alpha)/(D^{\beta/\alpha}_{Eu^{3+}} - D^{\beta/\alpha}_{Eu^{2+}}) \tag{4.33}$$

和：

$$[Eu^{2+}]_\alpha = [Eu]_\alpha - [Eu^{3+}]_\alpha \tag{4.34}$$

其中$D^{\beta/\alpha}_{Eu^{2+}}$和$D^{\beta/\alpha}_{Eu^{3+}}$分别为$Eu^{2+}$和$Eu^{3+}$在$\beta$相和$\alpha$相之间的分配系数。$D^{\beta/\alpha}_{Eu^{2+}}$可以被Sr在$\beta$相和$\alpha$相之间的分配系数值所代替。因此，为了应用该方法下列资料需要确定：

(a) Sr在β相和α相之间的分配系数。

(b) Eu在α相和β相中的浓度。

(c) $D^{\beta/\alpha}_{Eu^{3+}}$的值。这个值能够在其它三价REE（在$\beta$相和$\alpha$相之间）的分配系数与原子序数的关系曲线的基础上，通过Sm和Gd之间Eu位置上的内插法而求得。

这个方法曾成功地运用于Eu在玄武岩、安山岩和英安岩的长石、辉石和基质相之间的分配。然而由式（4.33）可以看出，除非Eu^{2+}的分配系数与Eu^{3+}的分配系数有很大的不同，否则所确定$D^{\beta/\alpha}$值产生的误差能够大大提高所确定$[Eu^{3+}]$值的误差。

为了应用$[Eu^{2+}]/[Eu^{3+}]$比值来确定体系的氧逸度（f_{O_2}），需要对给定成分的体系中该两参数的关系进行标定。德拉克（1975）通过实验方法对玄武岩和安山岩成分熔体中的斜长石作过这种研究，并证明该两参数之间的关系具有下列形式：

$$\log f_{O_2} = -4\log([Eu^{2+}]/[Eu^{3+}]) + A \tag{4.35}$$

其中A是常数。这种表达式是在下述假定的前提下获得的，即熔体中$EuO/EuO_{1.5}$的活度比值和斜长石中Eu^{3+}/Eu^{2+}的活度比值均正比于该两相中$[Eu^{2+}]/[Eu^{3+}]$的比值。这样一种假定是不严格的，因为对于氧化态的比值存在着成分的控制，所以这种效应在天然体系中可能是很小的。

3）温度和压力控制

在这方面只进行过有限的研究。例如，莫里斯（1974）探讨了淬火Ca、Mg—硅酸盐和Ca、Al——硅酸熔体中Eu^{2+}/Eu^{3+}比值随温度的变化，并证明了Eu^{3+}到Eu^{2+}的还原过程是吸热反应；Eu^{2+}/Eu^{3+}比值随温度增高而增大（在1415—1580℃研究温度范围内）。如果企图将上述结果扩大应用于其它硅酸盐体系，这将是轻率的，主要因为氧化态比值与化学成分尚存在依赖关系。关于温度效应问题，应进行更多的研究。至于压力对岩浆中Eu的氧化态影响的问题，目前尚缺乏实验资料。

3. REE的配位和离子半径

在矿物中REE占据多种多样的配位多面体，从六次到十二次，甚至更高的配位均有。较小的稀土元素能占据六次配位位置，但这种情况在矿物中是少见的。一般说，REE在矿物中的配位要大些，最多见的配位是七次到十二次，例如在榍石中为七次，锆石中为八次，独居石中为九次，褐帘石中为十一次和钙钛矿中为十二次。REE离子占据位置的多样性无疑地造成REE矿物化学的复杂性，对此尚有许多问题需要阐明。

可以预料在REE的配位和离子半径之间存在相互关系，即离子的半径愈大，它们倾向占据的配位位置也将愈大，反之亦然。REE的原子容积显示出一种逐渐和稳定地随原子序数增大而减小的趋势。这是由于在同一电子亚层中1个电子被另外的电子屏蔽得不完全，以致作用于每个4*f*电子上的有效核电荷随原子序数的增大而增大，从而导致4*f*亚层的减小。这种原子容积的减小即称之为"镧系收缩"，并反映出REE离子半径随原子序数增大而减小的稳定规律（图4.4）。离子半径也是离子电荷和配位数的函数。

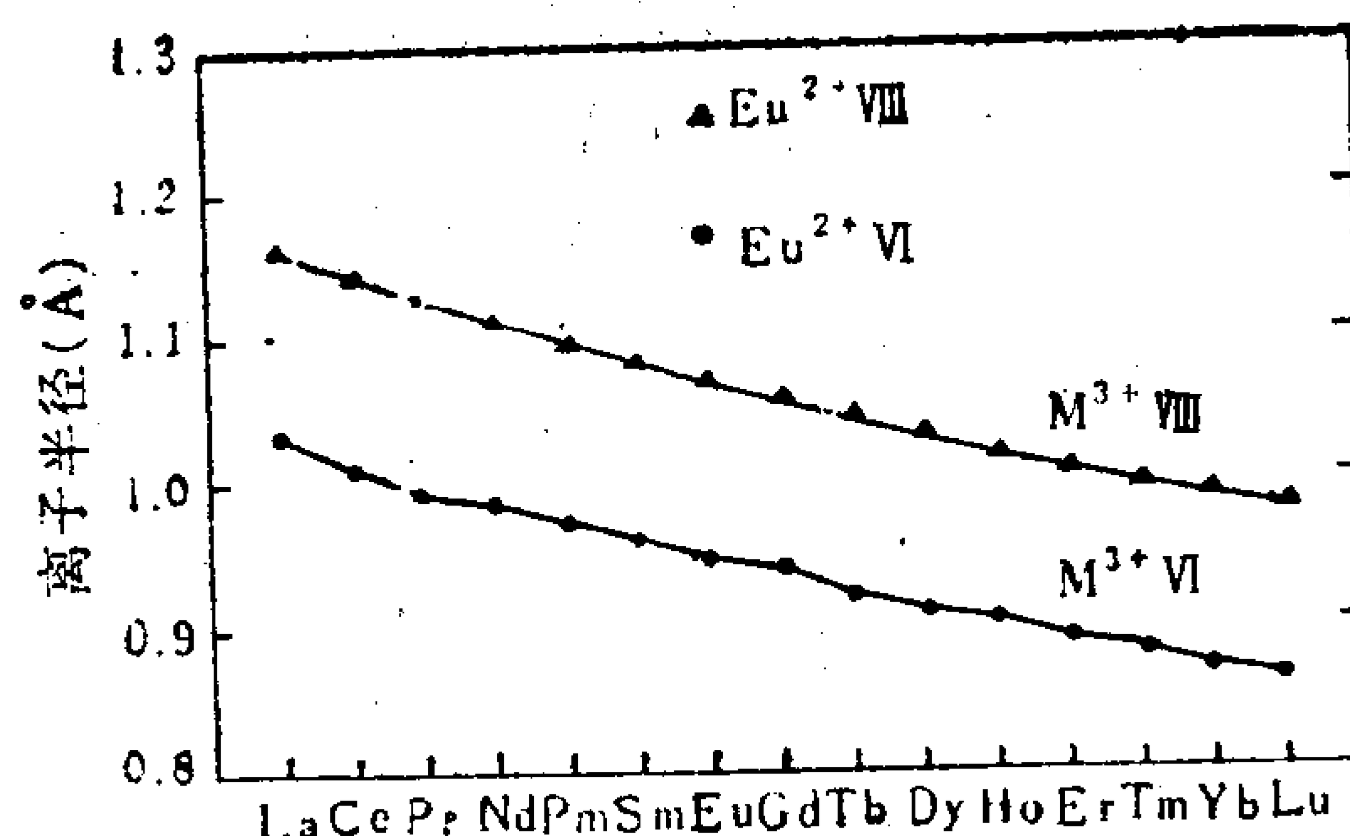


图 4.4　三价REE和Eu^{3+}在Ⅵ次和Ⅷ次配位中离子半径随原子序数变化的规律

半径值引自Shannon(1976)

各种配位中REE离子半径已列于第二章表2中。比较REE离子同其它元素离子的相对大小表明，很少有大小相同的离子。Na^{+}和Ca^{2+}具有与三价轻REE离子相近似的大小（在六次配位中：Na^{+}半径为1.02Å；Ca^{2+}1.00Å）。Eu^{2+}与Sr^{2+}具有很相近的半径（在六次配位中分别为1.17和1.18Å）。K^{+}、Rb^{+}、Cs^{+}和Ba^{2+}的半径大于任何三价的REE离子，而多数过渡元素的离子则较小，但Mn^{2+}、Y^{3+}、Th^{4+}和U^{4+}为重要的例外。

REE具有大的离子半径，除非矿物中被置换的阳离子也具有大的半径，一般在矿物中进行离子置换的能力是有限的。已观察到三价REE离子对Ca^{2+}、Y^{3+}、Th^{4+}、U^{4+}、Mn^{2+}和Zr^{4+}（六次配位的半径为0.72Å）的置换。大概除了Zr^{4+}的情况之外，根据离子半径的标志就可预见到应该存在上述的置换。三价REE离子具有宽广的半径范围，这意味着某些矿物在选择吸收某种特殊稀土元素方面是很灵敏的。

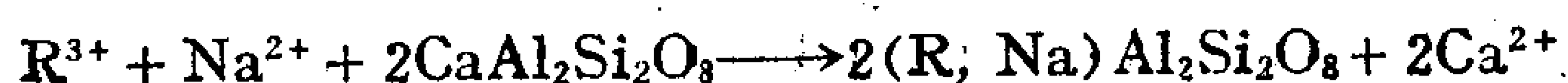
三价REE离子对不同电价阳离子的置换（异价类质同象）要求一定的机制来满足电荷的平衡或补偿。这能够通过以下方式得以实现：

（a）通过附加置换，例如，在斜长石中三阶REE(R^{3+})替代Ca^{2+}，电荷由Al^{3+}同时替代Si^{4+}来补偿：



$$R^{3+} + Al^{3+} + CaAl_2Si_2O_8 \longrightarrow RAl_3SiO_8 + Ca^{2+} + Si^{4+}$$

或者：



$$R^{3+} + Na^{2+} + 2CaAl_2Si_2O_8 \longrightarrow 2(R,Na)Al_2Si_2O_8 + 2Ca^{2+}$$

（b）以产生空位（以符号□表示）来补偿，例如：



$$2R^{3+} + Ca_5(PO_4)_3OH \longrightarrow (R_2Ca_2\square)(PO_4)_3OH + 3Ca^{3+}$$

（c）通过在晶体结构的一种间隙位置中添加一种阴离子来补偿。

Eu^{2+}能置换Pb^{2+}，Ca^{2+}、Sr^{2+}和Na^{+}，因为它们的半径比较接近。

REE，特别是LREE离子的较大半径削弱着共价键性和静电的相互作用，因此，这成为阻止REE形成稳定络合物的主要因素之一。在溶液中三价REE离子能够同CO_3^{2-}、Br^{-}、I^{-}、NO_3^{-}和SO_4^{2-}等组成离子对组合。REE可能形成碳酸盐、硫酸盐、氯化物和氟化物型络合物，这在地球化学上是很重要的。例如，REE在富CO_2的溶液中是极活动的。实验研究已经证明，REE，尤其是HREE，在共存的硅酸盐熔体和碳酸盐熔体（由岩浆离熔形成）之间优先富集于碳酸盐熔体中。同时还证明在共存的富CO_2蒸气相中REE还要更加富

集。弗林和伯姆汉（Flynn 和 Burmham, 1978）也证明，REE 在一种实验的酸性硅酸盐熔体一蒸气相的共存体系中，能同氯发生络合作用，因为 REE 在蒸气和熔体间的分配系数随蒸气相中氯的重量克分子浓度的增大而增大。

4.4.2 REE组成数据的表示

为了更清楚地说明地球化学分异作用和指示各类岩石的成因，往往在地质体 REE 含量分析数据基础上，通过一定计算处理，得出一些参数或图示。在地球化学中常用的REE组成参数和图示有以下几种。

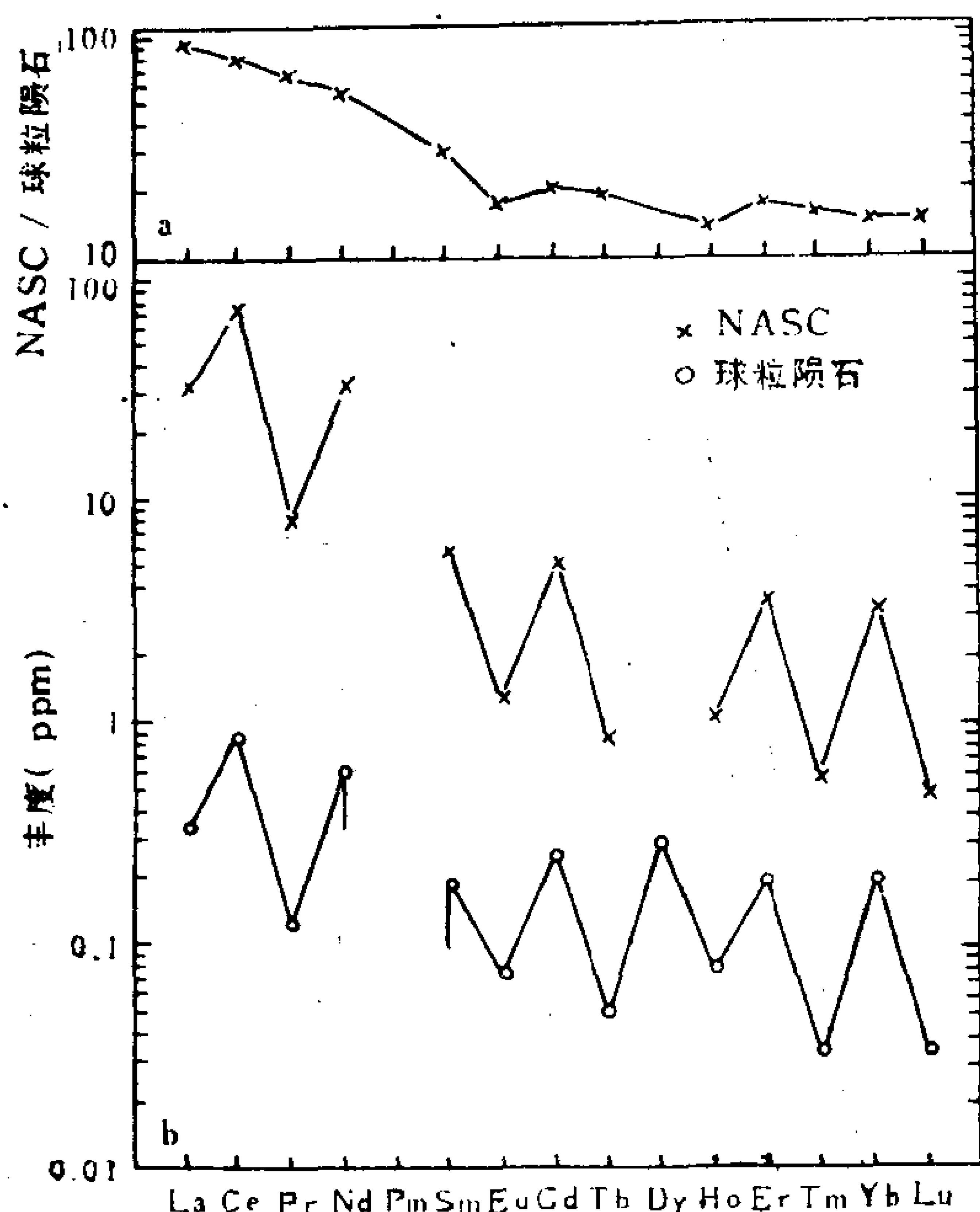


图 4.5 (a)"北美页岩组合样"（缩写为NASC）中REE的球粒陨石标准化丰度。(b)哈斯金等（1968）给出的NASC中的REE真实丰度。（据Henderson, 1984）

1. REE组成模式的图示

对 REE 组成模式常用的图示方法有两类，它们均包括对样品中的 REE 浓度以一种选定的参照物质中相应 REE 的浓度进行标准化，亦即将样品中每种 REE 的浓度除以参照物质中各 REE 的浓度，得到标准化丰度。然后，以标准化丰度的对数为纵坐标，以原子序数为横坐标进行作图。

（1）曾田彰正一科里尔（Masuda-Coryell）图解　这是地球化学中最常运用表示 REE 和其它微迹元素组成模式的图解。元素浓度标准化参照物质为球粒陨石。这种图解系由曾田彰正（Masude, 1962）和科里尔（Coryell, 1963）所创制，因而称之为曾田彰正一科里尔图解（图4.5）。

这种图示方法的优点在于，它可消除由于原子序数为偶数和奇数所造成的各 REE 间丰度的锯齿状变化，从而能使样品中各 REE 间的任何程度的分离都能清楚地显示出来，因为一般公认球粒陨石中轻和重稀土元素之间不存在分异。

（2）以研究体系的一部分作为参照物质的标准化图解　这种方法的参照物质可以是一种特殊岩石或矿物。例如矿物中 REE 的浓度可以用由这些矿物所组成岩石的相应REE浓度进行标准化。这种方法或图解能够清楚地显示出不同矿物使 REE 彼此分异的程度或数量。

现在国际上所采用的球粒陨石 REE 标准浓度尚不统一（表 4.5），其中有些标准浓度比其它标准浓度高出很多。恒德逊（Henderson, 1984）认为瓦基塔等（Wakita 等, 1971）和哈斯金等（九个球粒陨石样品平均）提供的数据更为常用，而且彼此相似。博英通（Boynton, 1984）推荐了一套新的数据。但这些均未得到国际公认。

2. 表征REE组成的参数

（1）稀土元素总含量一（ΣREE）　为各稀土元素含量的总和，常以ppm为单位。多数情况下指从La 到Lu 和Y的含量之和。有些学者，如泰勒等（S. R. Taylor 等）用火

表 4.5 作为标准的球粒陨石和"北美页岩组合样"的REE丰度

标准名称	Leedy 球粒陨石	9个球粒陨石平均	22个球粒陨石和9个球粒陨石组合样的26次测定平均	12个球粒陨石组合样，测定	40个北美页岩平均	推荐值
La	0.378	0.33±0.013	0.32	0.34	32(31.5)*	0.310
Ce	0.976	0.88±0.01	0.94	0.91	73(66.5)*	0.808
Pr	(0.138)	0.112±0.005	0.12	0.121	7.9	0.122
Nd	0.716	0.60±0.01	0.60	0.64	33(27.0)*	0.600
Sm	0.230	0.181±0.006	0.20	0.195	5.7(5.9)	0.195
Eu	0.0866	0.069±0.001	0.073	0.073	1.24(1.18)*	0.0735
Gd	0.311	0.249±0.011	0.31	0.26	5.2	0.259
Tb	(0.0568)	0.047±0.001	0.050	0.047	0.85(0.79)*	0.0474
Dy	0.390	0.317±0.005	0.31	0.30	5.8	0.322
Ho	(0.0868)	0.070±0.001	0.073	0.078	1.04	0.0718
Er	0.255	0.200±0.009	0.21	0.20	3.4	0.210
Tm	(0.0399)	0.030±0.002	0.033	0.032	0.50	0.324
Yb	0.219	0.200±0.007	0.19	0.22	3.1(2.97)*	0.209
Lu	0.0387	0.034±0.002	0.031	0.034	0.48(0.44)*	0.0332
文献	田彰正	L.A.Haskin	A.G.Herrman	Wakita et al.	L.A.Haskin	W.V.Boynton,1984

* 为1984年新测出的数据——编者。

花源质谱法分析稀土元素含量，其ΣREE数据不包括Y。中子活化分析数据也不包括Y。

ΣREE对于判断某种岩石的母岩特征和区分岩石类型均为有意义的参数。

（2）LREE/HREE（或ΣCe/ΣY）

为轻和重稀土元素的比值。这一参数能较好地反映REE元素的分异程度以及指示部分熔融残留体和岩浆早期结晶矿物的特征。

（3）$(La/Yb)_N$、$(La/Lu)_N$和 $(Ce/Yb)_N$[1]

这些均为个别轻和重稀土元素对球粒陨石标准化的丰度比值。它们均能反映REE球粒陨石标准化图解中曲线（在接近直线的情况下）的总体斜率，从而也能表征LREE与HREE的分异程度。

$(La/Sm)_N$ 和 $(Gd/Lu)_N$ 比值则分别能为 LREE 和 HREE 内部彼此比较提供信息。

上述和类似的比值均对表征REE球粒陨石标准化丰度曲线的性质具有意义，但运用时必须慎重。例如，某些橄榄岩和纯橄榄岩的 $(La/Lu)_N$ 比值接近为1，但这个值并不能指明这些岩石的有些球粒陨石标准化丰度曲线具有明显下凹的性质。

（4）ΣLa—Nd、ΣSm—Ho、ΣEr—Lu参数[2]和图解　这种参数见于苏联的文献（Д. А. Минеев），用于表征样品中轻、中和重稀土元素的相对比例，和分异程度。

（5）Eu/Eu*[3]（δEu）　由于Eu常常部分呈Eu^{2+}离子产出，故地质体中Eu^{2+}经常发生与其它三价REE离子的分离。这造成在REE球粒陨石标准化丰度图解中在铕的位置上有时出现"峰"（Eu的过剩）或"谷"（Eu的亏损）。"峰"称为Eu的正异常，"谷"为Eu

[1] 括弧外的下标N，有的学者以Cn表示

[2] La—Nd为轻稀土（LREE）；Sm—Ho为中稀土（MREE）；Er—Lu为重稀土（HREE）。

[3] 球粒陨石标准化丰度

的负异常（图4.6）。

Eu异常的程度一般以参数Eu/Eu*❶（或δEu）来度量。其计算是以曾田彰正一科里尔图解为根据（见图4.6），在Eu无异常时，Eu的含量应为Eu，即由标准化曲线上Sm和Gd丰度值以内插法求得的Eu应有的含量值。因此，Eu/Eu*可按下式计算得出：

$$\frac{Eu}{Eu^{*}❶}=\delta Eu=\frac{Eu_N}{\left(\frac{Sm+Gd}{2}\right)_N} \quad (4.36)$$

式中Eu_N、Sm_N和Gd_N均为球粒陨石标准化值。Eu/Eu*❶（或δEu）>1为正异常，Eu/Eu*❶<1为负异常，Eu/Eu*❶ =1为无异常。

（6）Ce/Ce*❶ 或δCe 是表征样品中Ce相对于其它REE分离程度的参数。其计算原理与计算Eu/Eu*❶ 类似，即按下式求得：

$$Ce/Ce^{*}❶=\delta Ce=Ce_N/\left(\frac{La+Pr}{2}\right)_N \quad (4.37)$$

4.4.3 REE的分配系数

施奈茨拉和费尔泼茨（Sehnetzler和Philpotts, 1970）为首批进行天然体系中REE分配系数研究的作者。他们采用斑晶/基质法确定了REE在玄武岩和安山岩某些矿物和熔体间的分配系数。现将他们的某些数据列于表4.1和表示于图4.7中。由图可清楚地看出，不同的矿物具有不同的分异REE的能力。自那以后，已有许多有关REE在岩浆岩中分配的研究。恒德逊（Henderson, 1982）已将天然岩浆体系中REE和其它微迹元素的矿物/熔体分配系数汇编成表（见表4.1，4.2和4.3）。汉逊（Hanson, 1978）还依据已发表的数据编制了英安岩和流纹岩中REE的矿物/熔体分配系数的图解（图4.8）。对比表4.1至4.3中的数据以及图4.7和4.8，可以得出有关REE分配的如下规律：

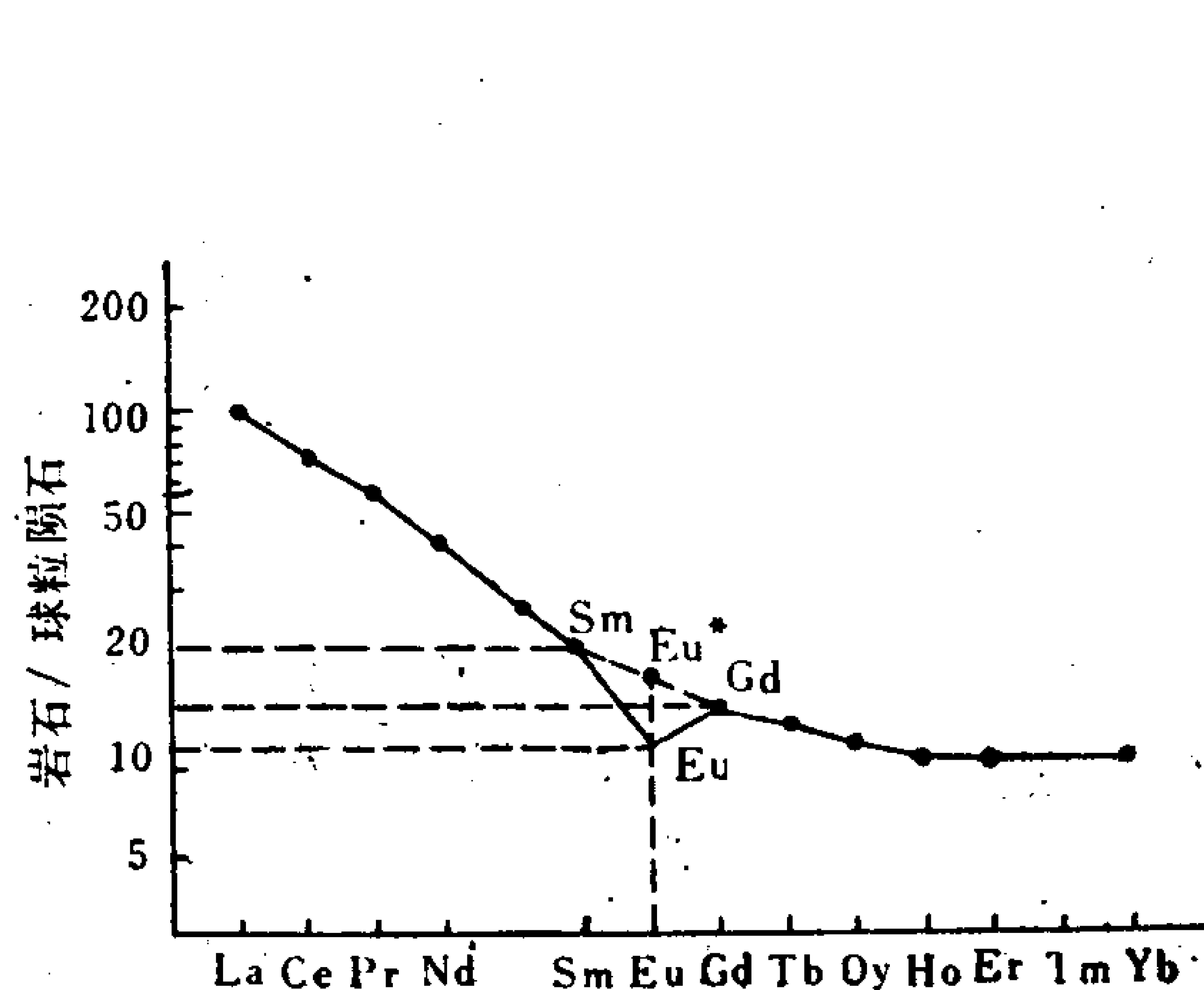


图 4.6 REE的球粒陨石标准化丰度图解，表示Eu异常的计算

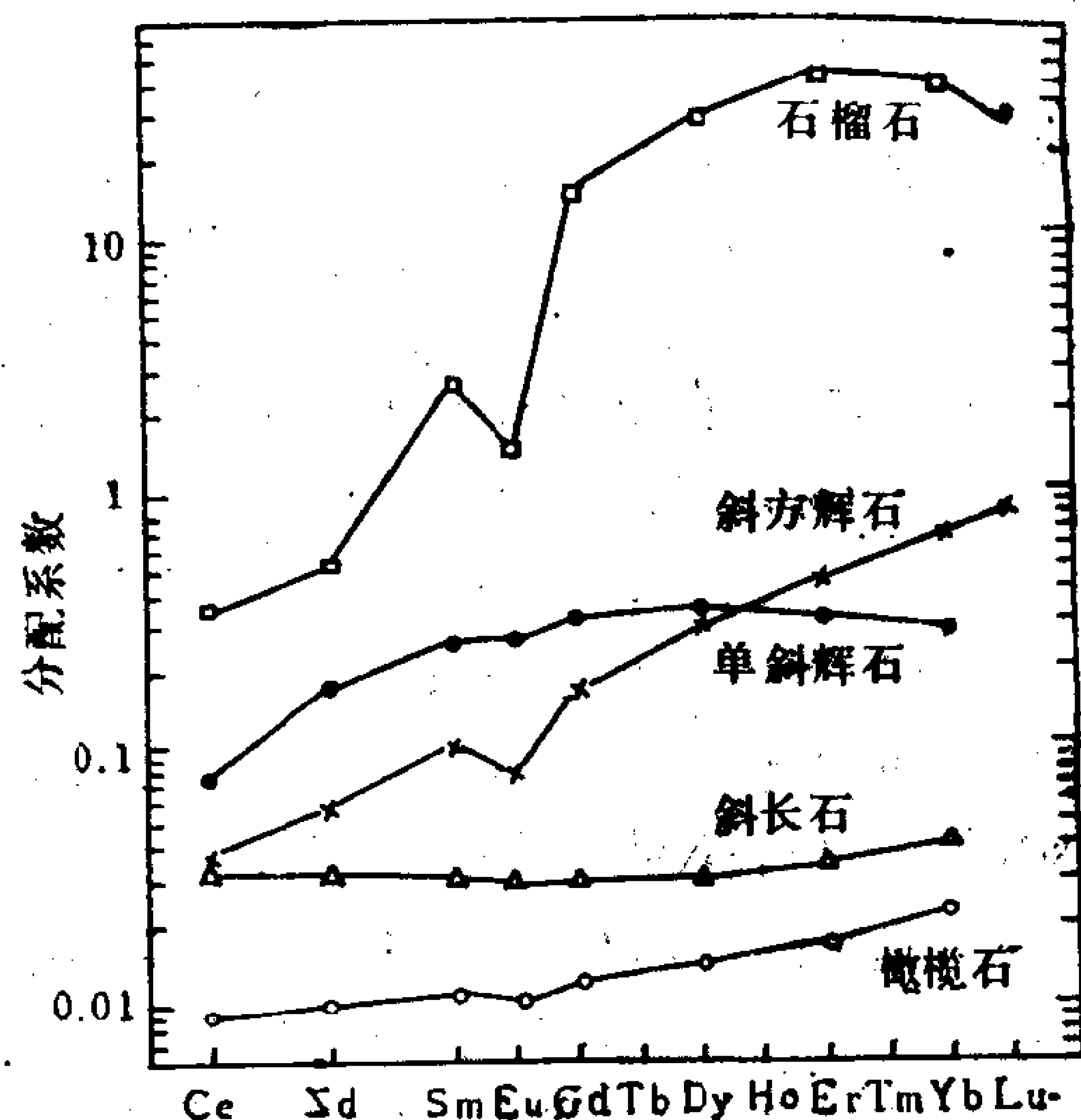


图 4.7 玄武岩和安山岩中矿物/熔体间REE的分配系数（据Schnetzler和Philpotts, 1970）

（1）对于任何一种稀土元素和矿物/熔体对说来，其分配系数值均在较宽的范围内

❶ 球粒陨石标准化丰度

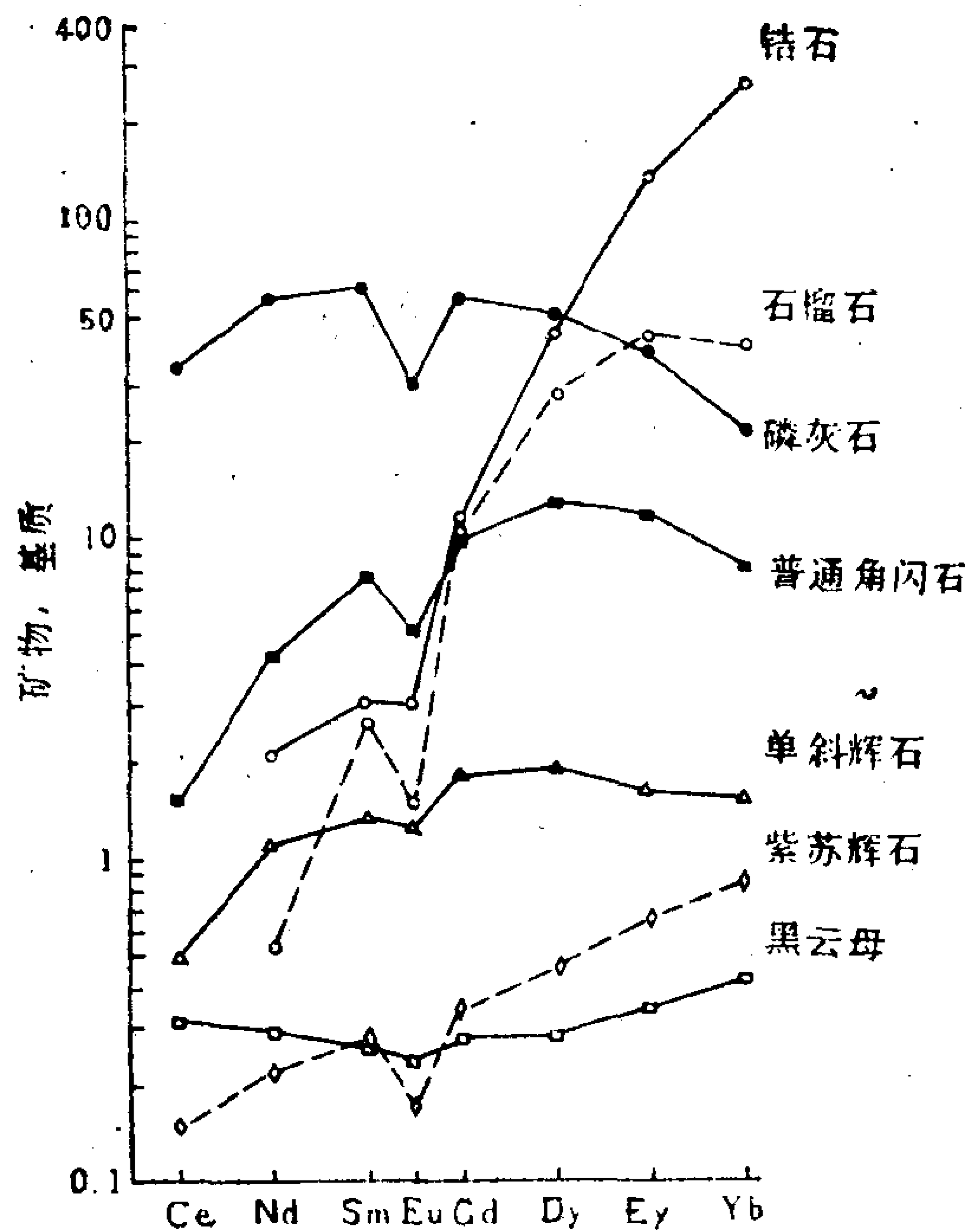


图 4.8 英安岩和流纹岩中矿物/熔体间REE的分配系数
（据Hanson，1978）

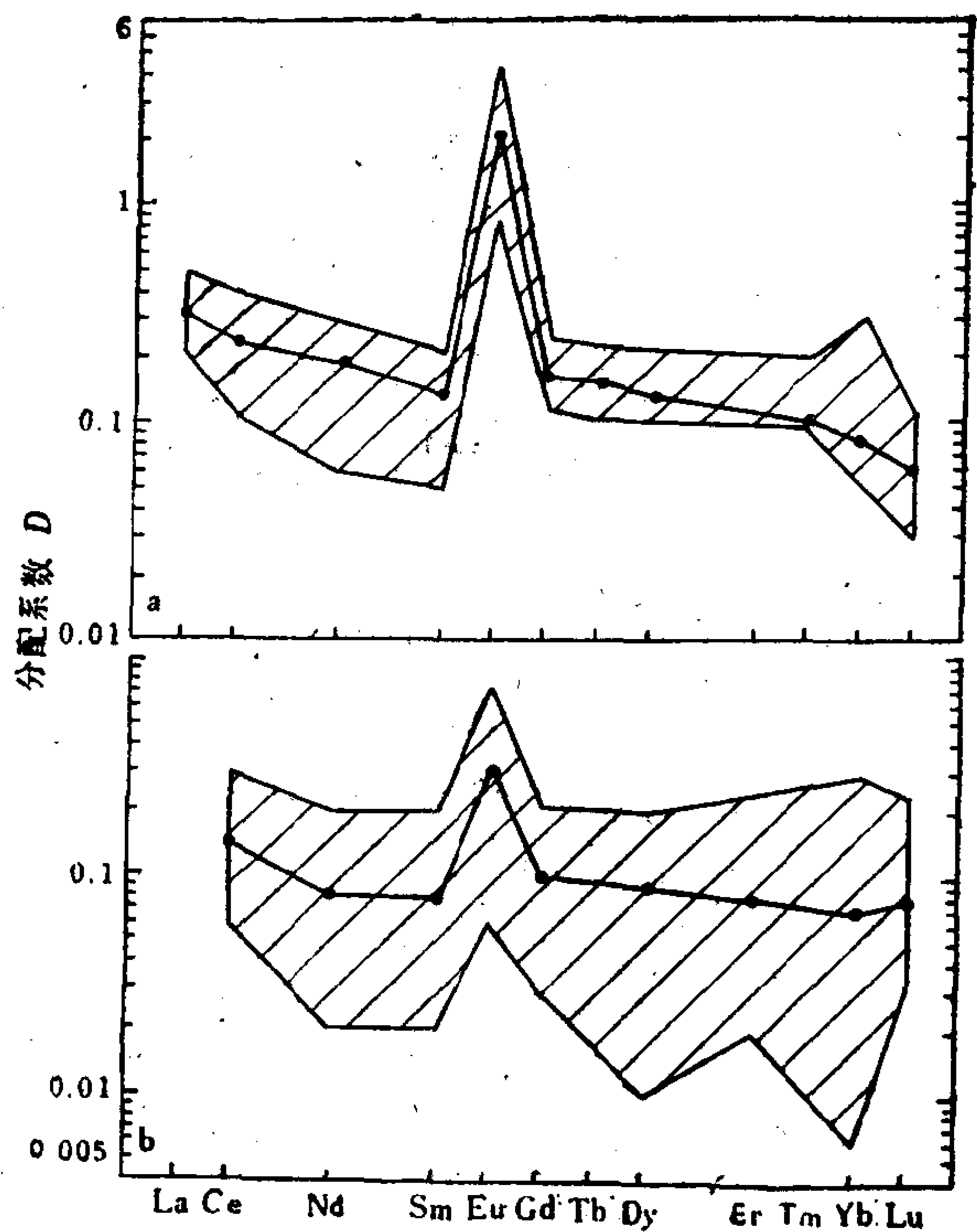


图 4.9 斜长石/熔体对之间REE分配系数变化范围和平均值（粗线）（a）酸性岩浆岩；（b）玄武和安山质岩石
（据Henderson，1982）

变化（图4.9）。这种变化有时可达一个数量级或更大些（例如图4.9b中的Yb），这是由于温度、压力和成分变化效应以及矿物不纯的结果。

（2）虽然REE在一给定矿物/熔体对之间的分配系数值可以有很大的变化（原因见（1）），但是对该矿物说，REE分配系数的模式形态一般是固定不变的（对比图4.9a和b）。因此，一种特定的矿物将对熔体中的REE组成模式施以特征影响，并且根据这种影响就可推断在部分熔融残余体中或分异结晶早期析出物中该矿物的存在。

（3）REE在矿物/熔体之间的分配系数值，一般倾向为富硅体系高于基性体系。对于许多造岩矿物说来，除Eu之外，REE的平均K_D值常常小于1。然而，在酸性岩中REE的单斜辉石/熔体和角闪石/熔体分配系数均大于1。

（4）在稀土元素分配方面副矿物能起重要作用。REE的副矿物/熔体分配系数均很大（远远大于1，最高达$n\times100$），并能造成REE彼此间的强烈分异。例如，对褐帘石说来，$K_{La}(=820)$大约比$K_{Lu}(=7.7)$高两个数量级。某些副矿物优先富集LREE（如，褐帘石），有些副矿物优先富集HREE（如，锆石、石榴石），还有的矿物优选富集MREE（如，磷灰石、单斜辉石、普遍角闪石）。

（5）REE的K_D值表明，斜长石和钾长石的结晶或斜长石在部分熔融残余体中的存在可以在熔体中造成Eu的亏损或负异常；而石榴石、磷灰石、普通角闪石、单斜辉石和

紫苏辉石在残留体中的存在或早期的结晶析出均可在熔体中造成Eu的相对富集或形成Eu的正异常。

通过实验方法测定的REE在合成矿物和熔体之间的分配系数值表明，它们是与采用斑晶/基质法获得的相应数据是一致的。因此，对于许多重要矿物说来，已确定的REE分配系数模式的一般性质（K_D对原子序数的关系曲线）已能满足于岩浆分异结晶和部分熔融定量模型的应用。

截止目前，有关REE在变质岩中分配的研究还是很少的。普赖德和穆盖（Pride和Muecke, 1981）测定了苏格兰麻粒岩相片麻岩矿物之间REE的分配系数，并得出矿物/矿物之间分配系数为平衡值的结论。因为对每种矿物分配模式是规则的和固定的。这些分配系数值与英安质岩石中相同矿物对之间的分配系数值是相似的。在变质作用中，如果有新矿物形成，或者温度和压力不同于母岩形成所处的条件，这将引起REE的局部再分配。可以预料，REE大规模的再分配只出现于有变质或交代流体形成或参与的情况下，甚至这时流体的性质也是重要的影响因素。穆盖等（Muecke等，1979）在研究加拿大西南诺瓦斯科蒂地区怀特岩石建造沉积和火山岩的变质过程时，发现了REE不活动的可靠证据，尽管在那里发育着某些局部交代带以及其它元素（主要是碱金属）发生了迁移运动。在变质过程中REE倾向于活动或不活动的条件目前仍是有待解决的问题。

关于天然水体系中REE在共存矿物与含水流体之间的分配方面，亦缺少资料。马尔钱德等（Marchand等，1976）采用实验方法获得了REE在萤石和$CaCl_2$溶液间（温度为200℃）的半定量分配系数值（$K_D \approx 1.00-1000$）。这种K_D值表明，REE是强烈地富集于萤石中，并且HREE的K_d值大于LREE的K_d值。因此，今后对于变质体系与天然水溶液体系必须开展大量研究工作。

4.5 微迹元素地球化学的应用

在天然地质体系中微迹元素的行为服从亨利定律和能斯特分配定律，且分配系数又为温度、压力和成分的函数，近年来又发展了微迹元素在岩浆体系各种过程（部分熔融、分异结晶、混合、同化混染等）中分配演化的定量模型。加之，各种矿物对于微迹元素进行选择性的接纳与排斥，要比对主要元素强烈得多。这种明显的选择性对于岩浆及其它地质作用过程中微迹元素的分配施以重大影响，以致于通过分析岩石中微迹元素的资料，就能判断过去与岩浆或溶液等处于平衡的矿物组成和性质；反之亦然。

微迹元素地球化学理论的发展，为地学研究开创了一些具有深远意义的新途径，使许多难题的解决有了可能。其主要表现为：（1）使元素分配的研究跨入定量和动态的阶段；（2）为确定地质—地球化学过程的物理化学条件提供了新方法；（3）开辟了根据固态岩石和矿物中微迹元素的含量数据，探讨岩浆、热液和古沉积盆地水介质化学成分，源区特征及发展演化历史的重要途径；（4）为鉴别各类岩石和矿床成因，提供良好的指示；（5）为分析微量元素（多数成矿元素属于此类元素）在地壳中的分散和集中，尤其是浓集成矿的机制问题奠定了理论基础。

近年来微迹元素地球化学在应用方面的重大进展集中表现为：从利用微量元素的组成特征做为鉴别岩石和矿石成因类型的"指纹"，过渡到应用微迹元素指示地质—地球化学过

程，尤其是岩浆过程的发源、成因和演化，同时为定量探索元素的成矿机制提供理论基础。

微迹元素的应用是十分广泛的。在这方面涂光炽等（1982）编者的“地球化学”中有较详细的说明和实例，感兴趣的读者可以阅读该书。本教材只着重讨论微迹元素地球化学在上述几个主要方面的应用及其依据。

4.5.1 元素分配的定量研究及自然过程的平衡标志

1．元素分配的定量研究　从微观的原子结构和晶体化学理论亦能阐明元素在岩石和矿物中的分配，但迄今这种微观理论只能定性地和静态地解释分配的规律性。但应用能斯特分配定律及在其基础上发展起来的定量模型，就能定量地和动态地阐明微量元素的分配规律。

例如，我们知道在玄武岩浆结晶过程中，当析出一定量的橄榄石之后，铬的浓度就增长到足以结晶出铬尖晶石 $(Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)_2O_4$ 的水平。因为铬在橄榄石与玄武岩浆之间的分配系数 $K^{Ol/m}_{Cr} \cong 0.032$，随橄榄石的晶出，岩浆中 Cr 的浓度就会不断增长。纯橄榄岩常含一定量的铬尖晶石就完全能说明上述情况。如果我们需要知道铬尖晶石开始结晶时岩浆中Cr的具体浓度，这样的问题在过去是难于解决的，但现在只要能估计出玄武岩浆中 Cr 的原始浓度（C°_{Cr}）及铬尖晶石结晶时岩浆的结晶程度（1—F），即可依据分异结晶的定量模型计算出当时岩浆中的铬浓度（$C^{\text{熔}}_{Cr}$）。

文克尔（Winker, H. G. F.）估计橄榄石一高原玄武岩浆可以形成大约75％的超基性和基性岩，据此可以推断铬尖晶石从岩浆中大量析出的时期大约开始于30—35％的固相从熔体中析出之时，即F＝0.7—0.65。克劳斯（Krause, H.）通过对165个橄榄石一玄武岩的分析数据的统计，估计玄武岩浆中Cr的最合理的初始浓度为480ppm。将这些数值代入岩浆分异结晶定量模型（式4.19）：

$$C^{\circ}_{Cr} = C^{\circ}_{Cr} \cdot F^{K_{Cr}-1} = 480 \times (0.7)^{0.032-1} = 678\text{ppm}$$

就可得出$F=0.7$时岩浆中的Cr浓度为678ppm。由此可知铬尖晶石在岩浆中开始大量结晶时，岩浆中的Cr浓度大约在678—728ppm当F＝0.65时的范围内。

2．判断过程平衡的标志　天然体系中过程或反应是否达到平衡，这是能否应用热力学（其中包括能斯特分配定律）进行研究的前提。所以在应用热力学探讨地质问题时，必须首先判断过程曾否达到平衡。

由于在给定的体系中，微迹元素在共存相间平衡的分配系数应该为一常数（因温度、压力和各相成分是固定的），它们可以做为检验自然过程是否达到平衡的良好标志。具体的作法是，在地质体的某一部分（由地质证明基本为同一成岩或成矿阶段产物）中的不同部位，采集若干个同种共存矿物对样品，测定两相中某一微迹元素含量，计算分配系数，视其是否为一固定值，即可判断过程是否平衡。

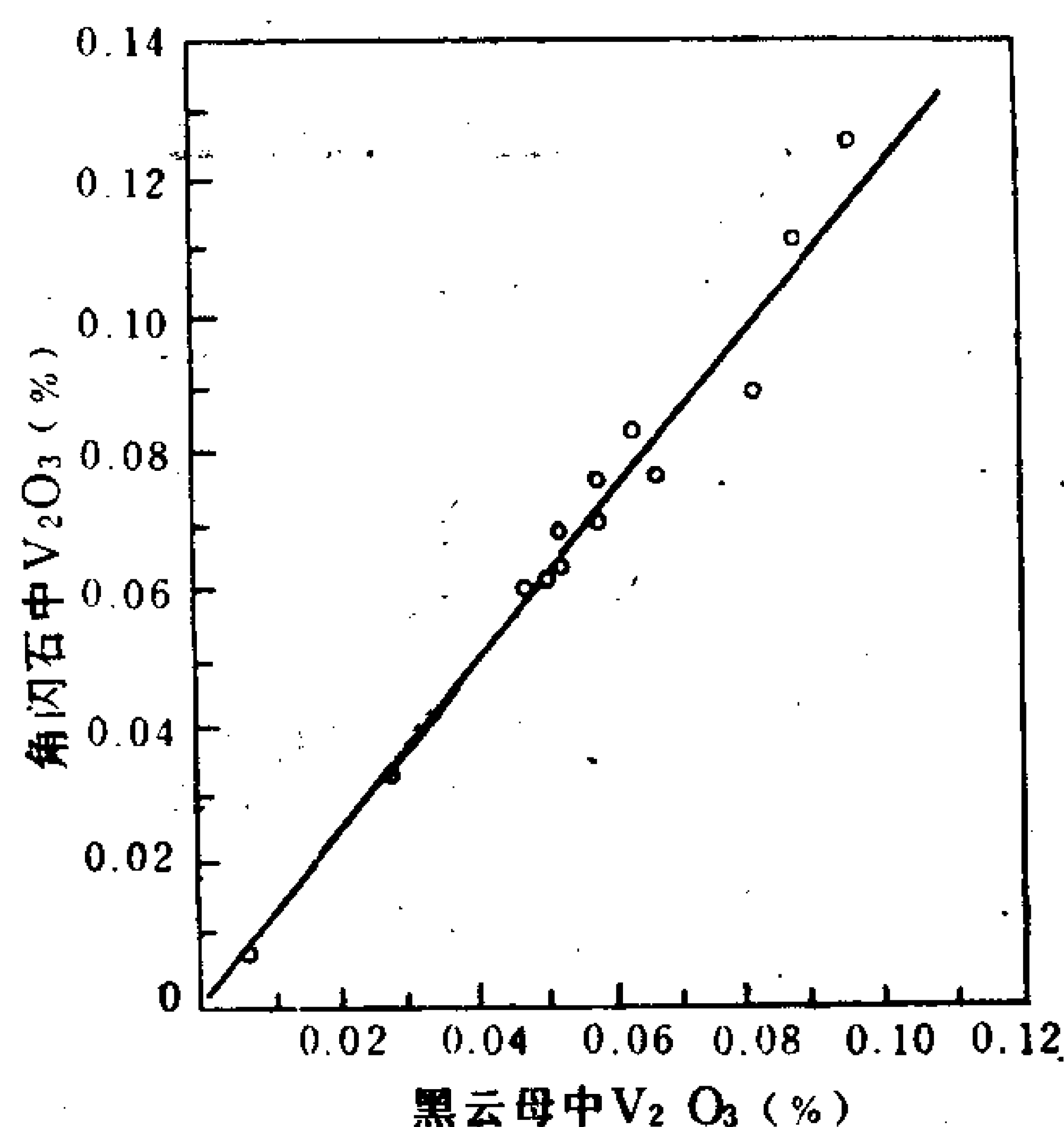


图 4.10　钒在共生角闪石和黑云母之间的分配

（据R. Kretz, 1959）

克雷茨（Kretz, 1959）研究加拿大魁北克变质岩区的片麻岩时，曾在大约400平方英里面积内的不同地点成对地采集了许多共生的黑云母和角闪石。分析了其中V_2O_3含量，并将这些数据投在黑云母一角闪石V_2O_3含量（%）图中（图4.10），结果每对矿物数据的投点几乎落在一条直线上（只有微小的偏离）。这反映钒在角闪石和黑云母间的分配系数$K_V^{amp/bio}$(≈1.2）为一常数，从而证明了在变质过程中角闪石和黑云母是平衡反应的产物。前面已提到，普赖德和穆盖（1981）在研究苏格兰麻粒岩相片麻岩时，也根据REE在矿物/矿物之间分配系数的固定，证明矿物是平衡共生的。

4.5.2 微迹元素地质温度计

由于微迹元素服从亨利定律，所以应用其分配系数来作为地质温度计应该较为简便，不象对主要组分那样，在运用它们的平衡反应计算温度之前必须首先查明它们的活度一组成关系。再者，微迹元素在凝聚相内浓度的变化一般只引起体积的极小变化，因此它们的分配系数受压力的影响很小，可忽略不计。

哈克里和赖尹特（Hakli 和Wright, 1967）研究了夏威夷现代火山熔岩流湖中（1965年3月5日至15日发生的一次喷发）玄武岩浆与正在结晶的橄榄石和单斜辉石之间Ni的分配。他们在不同温度时进行取样，并测定橄榄石（01）、单斜辉石（Cpx）和玻璃（Gl—淬火的岩浆）的Ni浓度，并计算了Ni的分配系数（表4.6）。

表 4.6 Ni在橄榄石、单斜辉石和玻璃之间的分配系数

（据 Hakli and Wright, 1967）

样品号	温度 ℃	C_{Ni}^{Ol} ppm	C_{Ni}^{cpx} ppm	C_{Ni}^{Gl} ppm	$K_{Ni}^{Ol/Gl}$	$K_{Ni}^{CPX/Gl}$	$K_{Ni}^{Ol/CPX}$
I	1160	1555	255	115	13.5	2.22	6.10
II	1120	1310	245	87	15.1	2.82	5.35
III	1075	955	240	60	15.9	4.00	3.98
IV	1070	935	235	57	16.4	4.12	3.98
V	1050	840	220	50	16.8	4.40	3.82

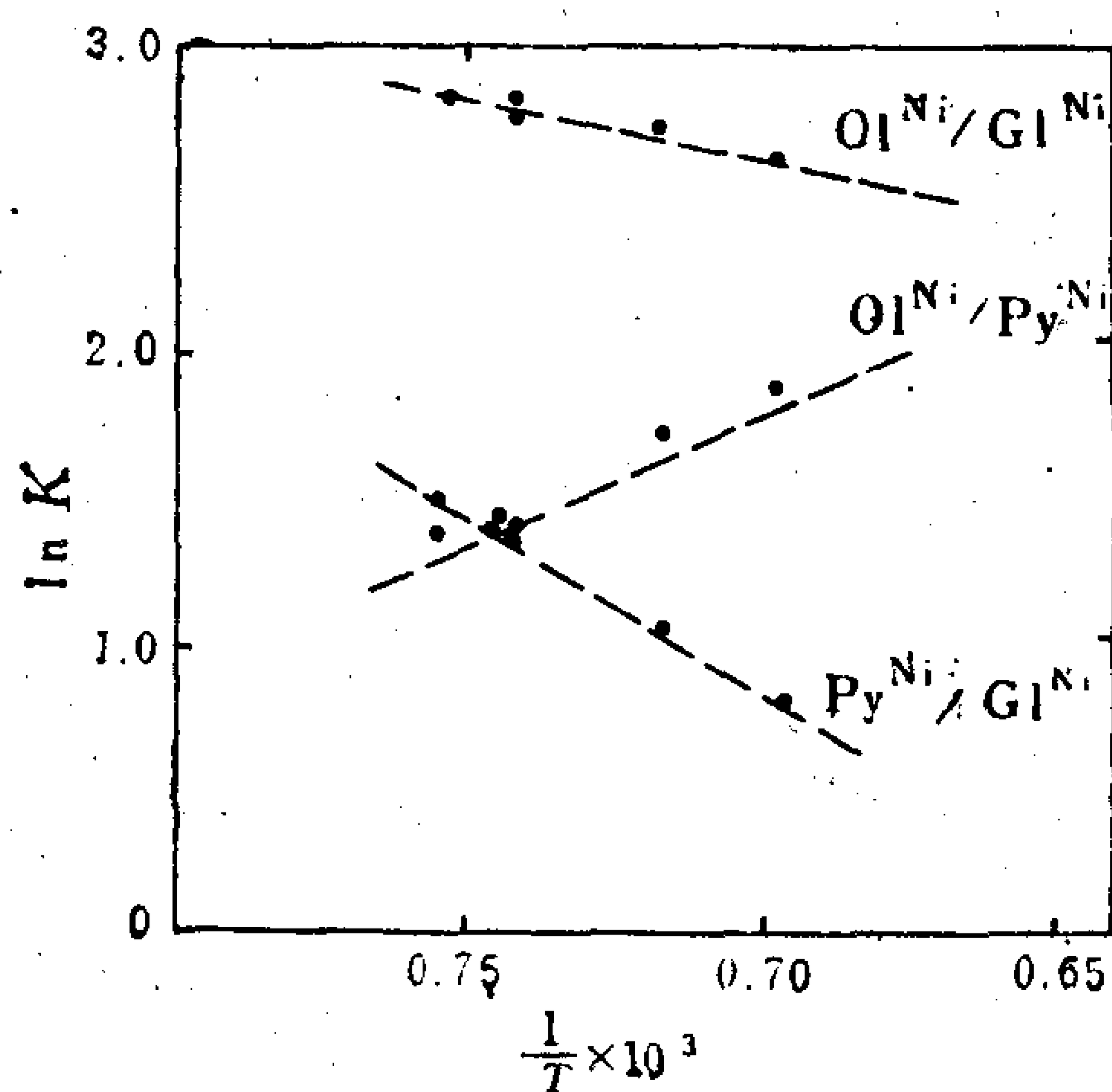


图 4.11 Ni在Ol/Gl、Cpx/Gl和Ol/Cpx之间分配系数与温度的关系

（据Hakli和Wright, 1967）

分配系数的对数值相对于绝对温度倒数（$10^3/T$）的曲线绘于图4.11中。所得曲线均为直线，且倾斜度均较大，表明Ni在三个物相对之间的分配系数均对温度敏感，可以作为地质温度计。

由于 $\ln K_D=-\frac{\Delta H}{RT}+B$，其中 $-\Delta H/R$ 为斜率，B 为截距，所以根据图中直线，有可能确定三种物相对的ΔH和B值（表4.7）。

表 4.7　共存物相对的ΔH和B值

（据 Hakli and Wright, 1967）

共存物相对	ΔH(J/mol)	B
橄榄石—玻璃	−30.98	9.03
单斜辉石—玻璃	−103.83	−7.85
橄榄石—单斜辉石	70.34	7.65

据表列数据就可得出橄榄石-单斜辉石间Ni的分配系数与温度的关系式：

$$\ln K_{Ni}=-\frac{16,800}{RT}+7,65 \tag{4.38}$$

此式即为Ni的地质温度计。只要确定待测岩石中共生橄榄石和单斜辉石中的Ni浓度，得出Ni在两相间的分配系数，就可按式（4.38）计算出岩石结晶的温度。

前面已经提到Ni和所有微迹元素一样，它在晶体和液相间以及晶体和晶体间的分配系数要受晶体和液相中主要元素活度变化（例如，橄榄石和熔体中的Fe/Mg比值变化）的明显影响。因此，在应用Ni的地质温度计时，一定要注意研究对象的成分要与据以建立上述方程（式4.38）的体系的成分应相近似。图4.11中的直线和式（4.38）也可外推到较低温范围，用来估计侵入基性岩中橄榄石和辉石间的Ni分配和成岩温度。然而，作这种类型的外推必须持慎重态度，因为ΔH变化可能随温度降低而幅度增大。同时，对侵入体说来压力对化学位的影响可能变得重要。

贝特克和巴通（Bethke和Barton, 1971）通过实验研究了Cd、Mn和Se在几种硫化物之间的分配，证明含Cd和含Mn的方铅矿和闪锌矿固溶体在自然界正常浓度的范围内均显示出服从亨利定律的性质。含Se方铅矿和闪锌矿固溶体在实验温度范围（600—800℃）内具有明显理想混合物的性质。因此，在地壳中可能的浓度范围内这些微迹元素在上述矿物对之间的分配系数只是温度和压力的函数。他们通过实验确定了这些函数式及相应的ΔH和$\Delta\bar{V}$值（表4.8）。

由表可见各平衡分配过程的$\Delta\bar{V}$值均很小，表明压力的效应可以忽略不计。所以表列的$\log K_D$对$1/T$K的方程（均为很好的线型方程）可以用来估计成矿的温度。经检验，在许多矿床中虽将温度外推到200℃，应用Cd、Mn、Se分配系数估计的成矿温度，其精确度可达±15—20℃。当然，还应该通过实验确定200—500℃温度范围内的分配系数，以检验根据线性外推到较低温度的正确性。

要使应用Cd、Mn和Se地质温度计取得较好的效果，除注意矿物对是否为平衡产物，矿物对在形成后是否遭受蚀变，选样纯度和分析精度外，尚需认真检查闪锌矿中是否混入

表 4.8 Cd、Mn、Se 在共存硫化物之间的分配系数与温度和压力的函数关系

（据 Bethke 和 Barton，1971）

K_D	$\log K_D=\frac{\Delta\overline{H}-\Delta\overline{V}}{2.3RT}$ (T=K，p=Pa，R=8.3144J/K·mol)	$\Delta\overline{H}$ (J/mol)	$\Delta\overline{V}$ (J/Pa)	实验温度范围(℃)
$K_{cds}=\frac{Cd_{sp}}{Cd_{gn}}$	$\log K_D=\frac{2078-2.61\times10^{-7}p}{T}-1.47$	-39750	5×10^{-6}	600—890
$K_{Mns}=\frac{MnS_{sp}}{Mn_{gn}}$	$\log K_D=\frac{1409-2.56\times10^{-7}p}{T}-0.40$	—26945	4.9×10^{-6}	600—890
$K_{se}=\frac{PbSe_{gn}ZnS_{sp}}{PbS_{gn}\cdot ZnSe_{sp}}$	$\log K_D=\frac{2851-2.6\times10^{-8}p}{T}-1.24$	—54518	5.1×10^{-7}	600—890

注：sp—闪锌矿；gn—方铅矿

同质多象变体——纤锌矿，因纤锌矿的混入将导致估计温度的严重偏低。

贝特克和巴通（1971）还指出，如果将上述微迹元素地质温度计与矿物流体包裹均一化测温法联合运用，则可同时估计出成矿的温度和压力。

4.5.3 指示地质作用的演化历史和机制

1. 沉积盆地演化历史的追溯　蒸发岩矿层中岩盐(NaCl)总是含有微量的Br^-，这是由于Br^-取代岩盐晶格中的Cl^-。布莱奇和赫尔曼(Braitsch和Herrmann，1963)测定了Br^-在岩盐与海水之间的分配系数，发现在25℃当岩盐沉淀开始时，$K_{Br}^{NaCl/海水}$ $(=[Br^-]_{NaCl}/[Br^-]_{海水})$为0.15。这意味着卤水的溴化物含量，一旦岩盐开始沉淀后，就比该卤水的盐度增长得更加迅速，并且当溴化物浓度增长得很高时，$K_{Br}^{NaCl/海水}$的值仍保持固定不变(在高盐度情况下卤水中$MgCl_2$含量对它有影响)。

这初看上去似乎是一种很平凡的结果，然而它对揭示蒸发盆地复杂的发展历史却有重要意义。

有些地区存在很厚的蒸发岩层序，其厚度是如此之大，以致很难以一个封闭盆地的水体的简单蒸发来恰当的解释岩盐的堆集。通过考查NaCl中的Br含量及推断沉淀时期卤水的盐度，就可断定究竟该盆地是一次充满海水尔后多次蒸发，还是海水的补给和蒸发一直连续进行。

图4.12表示了蒸发盆地的两种可能的发展情况。上面的曲线说明的情况是，盆地中海水的补给刚好抵消由于蒸发而失去的水量。这产生一种体积固定的卤水，具有逐渐增长的盐度。对于固定体积“半开放”的盆地说来，必然形成很大厚度的盐层。

在德国司塔斯福特（Stassfurt）附近发现的盐层属于策克斯泰因岩系（Zechstein Series)。该处盐层显示出许多蒸发盆地都经历过的阶段。盐层的底部（图4.13）Br含量的迅速增长显示出卤水中初始盐度的增高，造成岩盐形成。稍上，在巨厚的盐层中NaCl中Br含量的增长比根据固定体积模型（见图4.12中的上部曲线）所推断的Br含量的增长速度要慢些。据此可以认为该巨厚盐层的主体是在海水能向盆地补给的条件下发生沉淀的，并且海水流入的量必定超过由蒸发而失去的水量。剖面顶部NaCl的Br含量变化表明，该盆地在发展的晚阶段迅速转变为封闭状态，结果造成极高的盐度，最终导致钾盐(KCl)

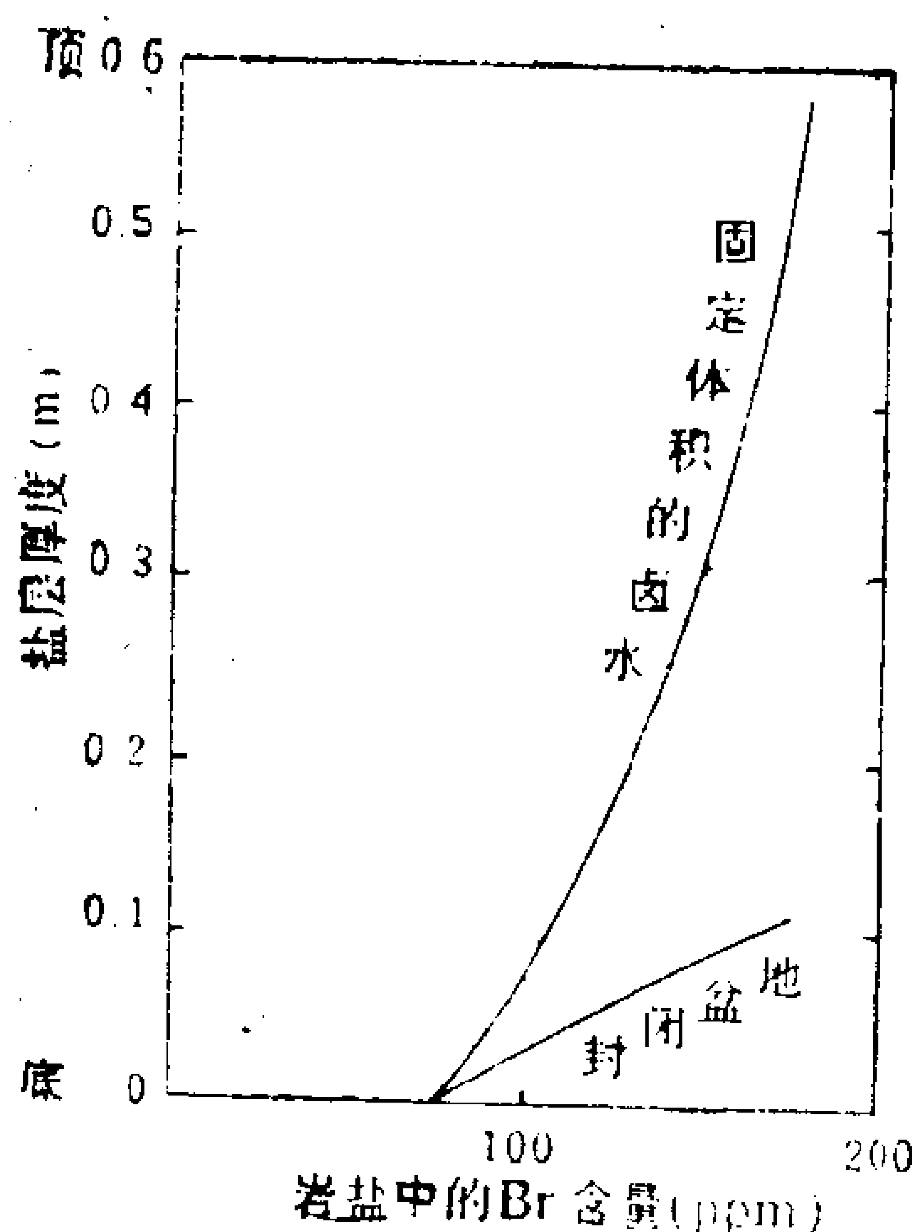


图 4.12 一个盆地两种水平衡的情况下岩盐中 Br 含量与盐层厚度之间的关系。上部曲线反映海水补给刚好与由于蒸发而失去的量相平衡的情况。下部曲线反映封闭盆地简单蒸发的情况

（据Holsar，1966）

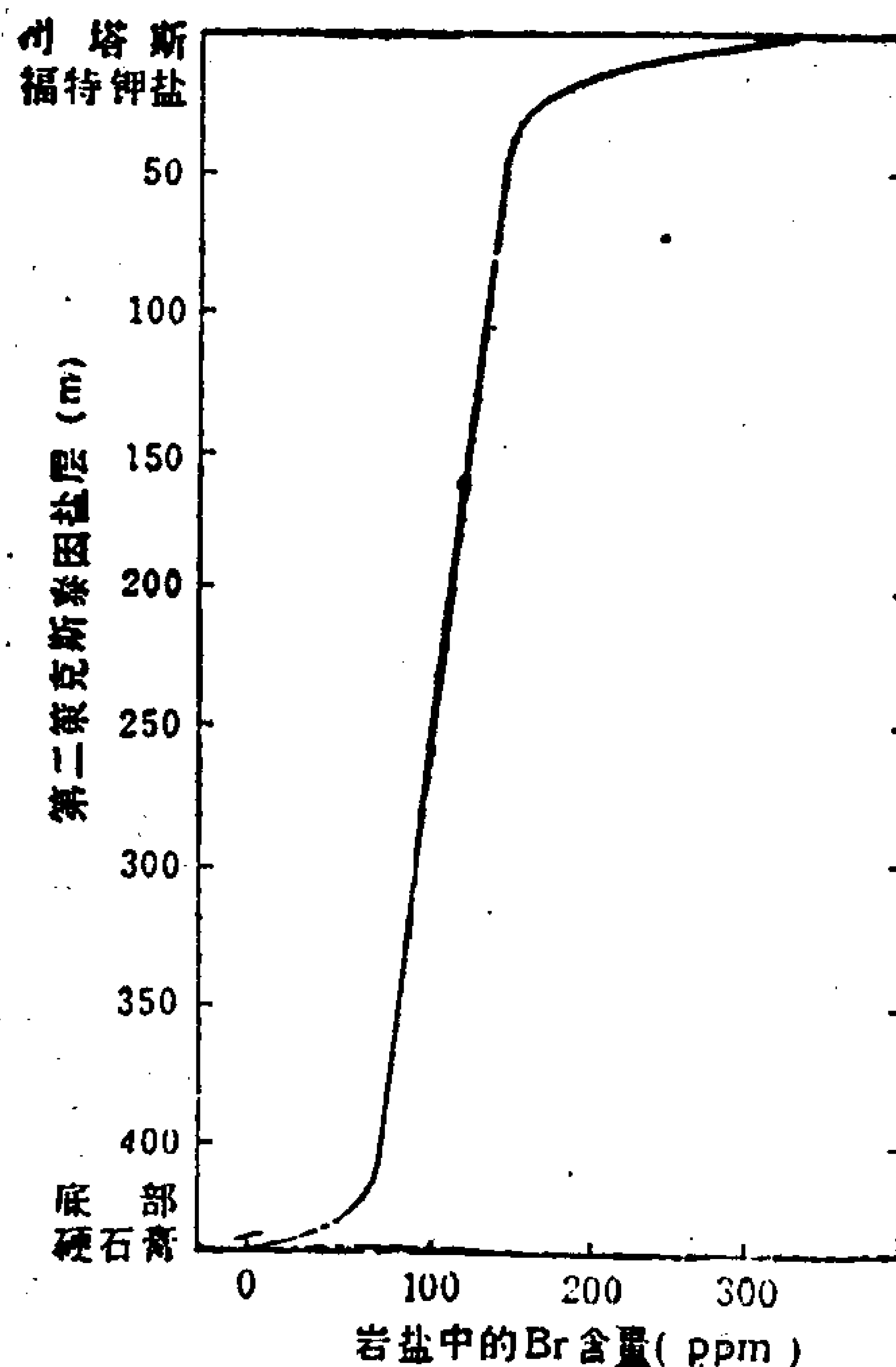


图 4.13 策克斯泰因岩系中岩盐的Br含量

（据Holser，1966）

的沉淀。

2．岩浆岩系列形成机制的判别 地壳中一个火山岩系列或一个侵入岩系列既可通过几次断续的部分熔融形成，又可为深部岩浆房几次上侵分异结晶的产物。这两种不同的形成机制可以利用岩浆部分熔融和分异结晶过程中微迹元素演化分配的某些差异加以区别。

前面已经提到，强相容元素（$D\gg1$）在岩浆分异结晶过程中，随固结程度增大而迅速在残余岩浆和晚期岩石中贫化，但在部分熔融过程中随熔融程度增大，它在形成的熔体中浓度比较稳定，且略有升高趋势。据此，汉逊（Hanson，1978）指出，利用微量元素在岩浆岩系列中含量演变的上述差别，可以判断其形成机制。

例如东秦岭的熊耳群流纹-安山岩系和丹矾窑群（或二郎坪群）细碧-角斑岩系，它们均为多旋迴火山喷发产物，并伴有一些韵律层。微量元素测定表明，具有大D值的相容元素（Cr、Ni、Co等）的含量在整个岩套剖面中基本稳定，且略有增长趋势，只有由相对基性的韵律层向酸性韵律层过渡时才显示含量的下降。这种含量演化趋势表明，形成这两套火山岩的主要过程应为部分熔融，但在岩浆上侵过程中发生的分异结晶则导致韵律层的产生（张本仁等，1986）。

特鲁尔和约朗（Treuil 和 Joron,1973,1975）利用稀土和其它微迹元素在部分熔融和分异结晶过程中分配行为的差别，创制了判别岩浆岩形成机制的图解法。该法的基础是划分“亲岩浆元素”（M）和“超亲岩浆”元素（H）。M元素的总分配系数值小到相对于1可忽略不计，而H元素的总分配系数值小到相对于0.2—0.5可忽略不计。典型的H元素为Ta、Th、La和Ce，M元素包括HREE、Zr或Hf。

在分异结晶过程中：

$C_L^M=C_{O,L}^M/F$和$C_L^H=C_{O,L}^H/F$（因H元素和M元素的D值相对于1均可忽略，故$C_L^M=$

$C^{M}_{O,L}\cdot F^{-1}$，$C^{H}_{L}=C^{H}_{O,L}\cdot F^{-1}$）。上两式相除则得：

$$C^{H}_{i}/C^{M}_{i}=C^{H}_{O,L}/C^{M}_{O,L}=\text{常数} \tag{4.39}$$

在 $C^{H}_{i}/C^{M}_{i}-C^{H}_{i}$ 图解中，代表一个火山熔岩系列的成分点将沿一条水平线分布（图4.14）。

在批次（平衡）部分熔融过程中：

$C^{H}_{L}=C^{M}_{O,S}/F$，$C^{M}_{L}=C^{M}_{O,S}/(D^{M}_{O}+F)$，因为在批次熔融的定量模型（$C^{i}_{L}/C^{i}_{O,S}=1/D^{i}_{O}(1-F)+F$）中，H元素的$D_{0}$值可忽略，而M元素的 D^{i}_{O} 值就不能不予考虑。因此，在 $C^{H}_{L}/C^{M}_{L}-C^{H}_{L}$图解中，代表一种岩套的成分点将沿一条斜率为$D^{M}_{O}/C^{M}_{O,S}$（近似）的直线分布（见图4.14）。

特鲁尔和约朗用La/Sm-La作图法研究了席林（Schilling,1973）所提供的数据，结果证明里克赞斯洋脊（Reykjanes ridge）火山岩套的资料符合批次熔融的趋势，而冰岛上及其附近的火山岩套的资料反映了分异结晶过程的特征（见图4.14）。

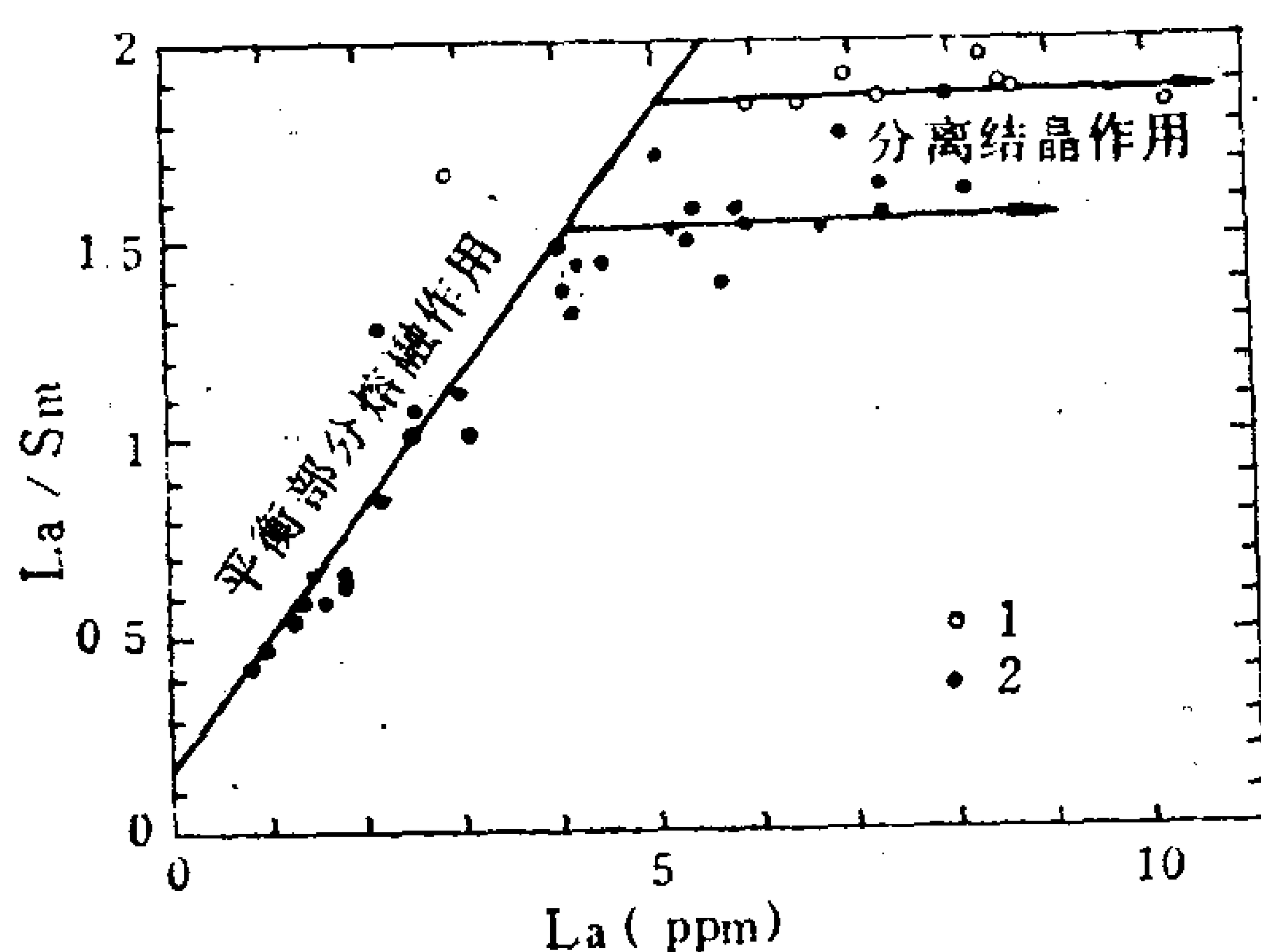


图 4.14 La/Sm-La图解
（据Treuil和Joron，1975）1．冰岛样品；2．里克赞斯洋脊样品

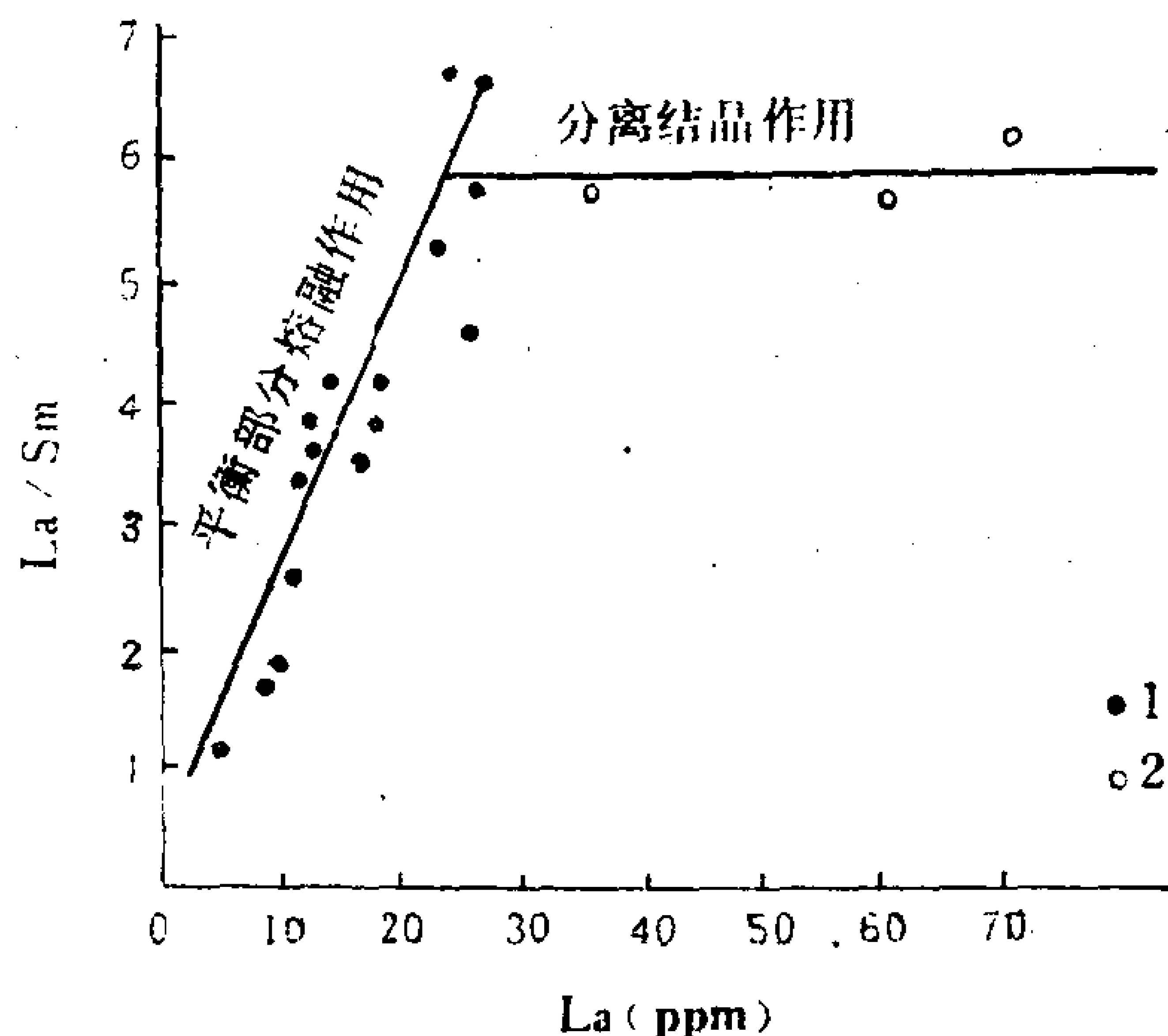


图 4.15 西藏冈底斯花岗岩类的La/Sm-La图解
（据涂光炽等，1982）1．西藏冈底斯岩带燕山晚期花岗岩类；2．冈底斯岩带斑状黑云母花岗岩

用上述作图法已证明我国西藏冈底斯花岗岩类的斑状黑云母花岗岩应主要通过分异结晶过程形成，而闪长岩、花岗闪长岩和二云母花岗岩系列则应为批次部分熔融形成岩浆的产物（图4.15）。

4.5.4 研究元素富集成矿方面的应用

人类利用的金属资源绝大部分属于地壳中的微量元素。从地球化学观点看，元素的成矿实质就是元素通过各种地质作用过程在地壳局部空间范围内的浓集。根据当前对各种金属矿石品位的要求，可知对于地壳中丰度大的元素，诸如Fe、Al、Si等，只要浓度分别高于地壳丰度的6、3和1.5倍就达成矿水平；但是许多微量元素则必须浓集几十至几万倍才能达成矿水平，例如，Cu需浓集50倍、Sn40倍、Mo130倍、Zn和Pb600倍、Ag2000倍、Au和Pt6000倍、Hg14000倍、Sb和Bi25000倍。那末在地球和地壳中什么是促使元素浓集的机制呢？

根据实际观察和理论分析，当一种物质由一种相态完全转变为另一相态时，其中组份

的浓度是基本不变的。例如，固体的全熔（岩层全熔为岩浆）、液体骤然完全冷凝为固体（熔体淬火形成玻璃，如火山玻璃、侵入体冷凝边）、气体全部凝聚为液体等过程均不会引起组份的浓集或贫化。然而，元素在共存相之间分配的研究表明，平均分配（即分配系数为1）的情况是很少的，在绝大多数情况下经常出现元素在一种相中的强烈贫化，并伴随着在另一种相中的明显浓集。因此，能斯特分配定律已在实验室和工厂提纯和分离物质过程中得到广泛应用，也是许多选冶工艺流程的理论根据。同样，地质过程中广泛存在着元素在两相或多相之间进行分配的情况，诸如部分熔融、分异结晶、岩浆离熔、岩浆中分出含水流体相（热液的形成）、溶液与固体岩石的互相作用、盆地中卤水的蒸发等。所以能斯特分配定律必然成为控制元素在地壳和地幔中集中和分散的一种重要因素，而上述诸过程均可成为元素浓集成矿的机制。

部分熔融定量模型指明，某些不相容元素在初熔形成的岩浆中可以浓集达几倍到几十倍。在结晶分异过程中，不相容元素还可进一步浓集几倍到几十倍（根据瑞利分馏定律，图4.1）。经实验证明，当基性岩浆发生离熔时，镍和铜均倾向在富硫化物熔体中强烈浓集（分别达247—274倍和180—240倍）。因此，这种离熔过程是镍和铜富集成矿的有效机制。关于高温水流体相自岩浆分出时能否萃取大量金属元素的问题，近年来也以分配定律的理论为指导，开展一系列实验研究，结果证明当高温水流体相含有某些络合配位剂(Cl^-，F^-，CO_3^{2-}等）时，某些金属（Cu、Pb、Zn、Mo、W等）均可在其中显示不同程度的富集，即它们在水流体与熔体间的分配系数均可大于1。这些研究表明，岩浆热液的形成过程本身就是浓集某些元素的过程。

主要参考文献

〔4.1〕 涂光炽等，1982，《地球化学》，上海科学技术出版社。

〔4.2〕 於崇文等，1986，《南岭地区区域地球化学研究》，地质出版社。

〔4.3〕 张本仁等，1986，《豫西卢—灵地区区域地球化学研究》，地质出版社。

〔4.4〕 中国科学院地球化学研究所编辑，1985，《地质地球化学》（稀土元素地球化学专辑），增刊。

〔4.5〕 Allégre, C. J. and Minster, J. F., 1978, Quantitative models of trace element behavior in magmatic processess. In: Trace elements in igneous petrology, edited by Allégre C. J. and Hart, S. R. pp. 1—25.

〔4.6〕 Bethke, P. M. and Barton, P. B, Jr., 1971, Distribution of Some minor elements between coexisting sulfide minerals, Econ. Geol. Vol 66, pp. 140—163.

〔4.7〕 Candela, P. A. and Holland, H. D., 1984, The partitioning of Copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 48, pp. 373—380.

〔4.8〕 Hanson, G. N., 1978, The application of trace elements to che petrogenesis of igneous rocks of granitic composition. In: Trace elements in igneous petrology, edited by Allégre C. J. and Hart, S. R.

〔4.9〕 Hargraves, R. S. (Editor), 1980, Physics of magmatic processes. Princeton University Press.

〔4.10〕 Henderson, P. (Editor) 1984, Rare earth element geochemistry. Elsevier.

〔4.11〕 McIntire, W. L., 1963, Trace element partition coefficients; a review of theory and applications to geology, Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 27, p. 1209

〔4.12〕 Wood, B. J. and Fraser, D. G., 1977, Elementary thermodynamics for geologists. Oxfold University Press. 303 pp.

第五章 同位素地球化学

同位素地球化学是研究地球和宇宙体中核素的形成、丰度，以及在自然作用中分馏和衰变规律的科学。天然同位素丰度的变异是一种地质现象，它记载着地质作用的时间、性质和条件；同时同位素反应又有其特殊的规律性，因此同位素地球化学构成地球化学的一个独立的分支。近年来同位素地质年代学、重稳定同位素地球化学和轻稳定同位素地球化学都取得了突破性的进展。同位素地球化学在地球热源、地质时钟、地壳演化历史示踪剂以及地质作用环境指示剂等方面为地球科学提供了有重要价值的信息，从而提高了地质科学的推断水平。目前，质谱仪分析和同位素样品制备技术的改进，大大提高了同位素测试结果的精度和应用范围，使同位素地球化学理论和方法技术进一步成熟和完善。同位素地球化学已成为广大地质工作者手中一种强有力的认识武器。

5.1 同位素分馏和衰变反应

原子由原子核和核外电子构成。由不同数量的质子p^+和中子n^0按一定结构组成各种元素的原子核，称为核素。核素的质子数和中子数分别用Z和N表示，其和等于核素的质量数A。所以$A=Z+N$。目前人工合成的核素达1400多种，自然存在的仅354种。具有相同质子数的核素构成元素，一种元素的核素可以有不同数量的中子，称为同位素。核素具有质量、电荷、能量、放射性、丰度五种主要性质，这些性质在自然核反应中影响核素的行为。

5.1.1 自然同位素分馏作用

1. 分馏反应　轻稳定同位素（$Z<20$）的相对质量差较大$\left(\frac{\Delta A}{A}\geqslant 10\%\right)$，在地质作用中由于这种质量差所引起的相对丰度的变异，称为同位素分馏作用。因此，自然同位素分馏现象有地质意义。根据分馏作用的性质和条件可区分如下：

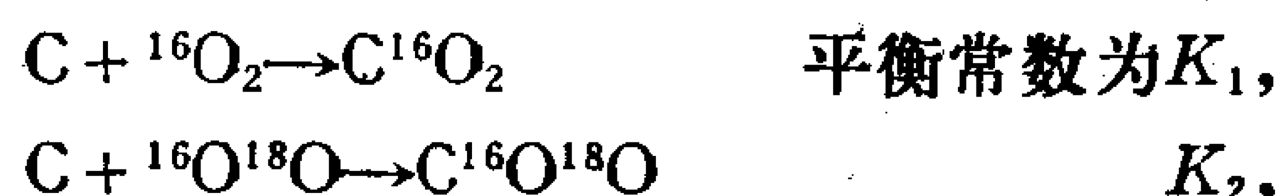
1）物理分馏：也称质量分馏，同位素之间因质量差异引起一系列同质量有关的性质的不同，如密度、比重、熔点、沸点等微小的差别，使之在蒸发、凝聚、升华、扩散等自然物理过程中发生轻重同位素的分异，如表5.1。

表 5.1　水和重水的物理性质〔5.15〕

分　子	分子量	密　度 20℃，g/cm^3	最大密度时温度℃	熔　点 ℃	沸　点 ℃	蒸气压 100℃ Pa	粘　度 20℃，Pa·s%	离子积
$H_2{}^{16}O$	18.015	0.9979	3.98	0.00	100.00	101325	0.1002	10×10^{-14}
$D_2{}^{16}O$	20.028	1.1051	11.24	3.813	101.42	96208	0.1247	0.16×10^{-14}
$H_2{}^{18}O$	—	1.1106	4.30	0.28	100.14	—	0.1056	—

水经过蒸发凝聚循环H_2O富集在蒸气相中，D_2O更多地残留于水体。经过多次物理分馏，在某些地区（如高纬度区）大气降水中形成最轻的水。由于地球重力作用引起轻重同位素分子的扩散分异，如大气圈高空富集^{14}N，而低层^{15}N集中。单向多次反复的物理过程中，同位素质量分馏效应最明显。

2）动力分馏：含有两种同位素的分子，由于质量不同导致它们参加化学反应活性的差异。质量不同的同位素分子具有不同的分子振动频率和化学键的强度。轻同位素形成的键比重同位素更易于破裂，因此，轻同位素分子的反应速率高于重分子，在共存平衡相之间产生微小的分馏：反应产物，特别是活动相中更富集轻同位素。如：



$$C + {}^{16}O_2 \rightarrow C^{16}O_2 \qquad \text{平衡常数为} K_1,$$
$$C + {}^{16}O^{18}O \rightarrow C^{16}O^{18}O \qquad K_2,$$

经实验测定$K_1/K_2 = 1.17$。

3）平衡分馏：在化学反应中反应物和生成物之间由于物态、相态、价态以及化学键性质的变化，使轻重同位素分别富集在不同分子中而发生分异叫做平衡分馏，也称为同位素交换反应。达到同位素交换平衡时共存相同位素相对丰度比值为一常数，称为分馏系数α。如：

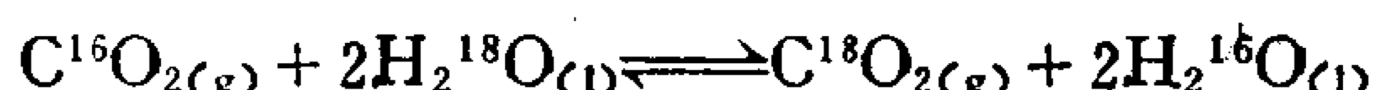


$$\frac{1}{3}CaC^{16}O_3 + H_2{}^{18}O \rightleftharpoons \frac{1}{3}CaC^{18}O_3 + H_2{}^{16}O$$

在25℃时同位素分馏系数$\alpha = 1.0310$。

4）生物化学分馏：生物活动和有机反应的同位素分馏效应更强。如植物通过光合作用使^{12}C更多地富集于生物合成的化合物中。因此生物成因的地质体如煤、油、气等具有最高的$^{12}C/^{13}C$值。生物化学分馏是同位素分异作用的重要的控制反应。

同位素分馏作用与其它化学反应不同，作用前后物质化学成分未发生变化，只是两种相之间同位素相对丰度发生变化。分馏的强度和平衡的达成受动力学因素控制。实验证明，$\Delta A/A$愈大、反应前后物态和价态差异愈大分馏愈强；快速反应因不易达到平衡而分馏效应弱，缓慢的过程可以达到充分的平衡和允许的分馏效应。分馏系数α是温度的函数，温度愈低分馏系数愈高，高温条件下，$\alpha \rightarrow 1$，如反应：



$$C^{16}O_{2(g)} + 2H_2{}^{18}O_{(l)} \rightleftharpoons C^{18}O_{2(g)} + 2H_2{}^{16}O_{(l)}$$

0℃时，$\alpha = 1.064$；23℃时，$\alpha = 1.059$；327℃时，$\alpha = 1.014$。α与T的关系可以通式表达：

$$\ln\alpha = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \qquad (5.1)$$

式中T是绝对温度。上式是同位素地质温度计的基本公式，系数A、B、C由实验确定。

以上是轻稳定同位素分馏机制。在自然界这种分馏有平衡限度，其变异方向是可逆的。对于重稳定同位素，由于相对质量差$\Delta A/A$很小，由平衡分馏引起的相对丰度的变异极小。其变异较大是由于放射性同位素衰变和子体同位素累积的结果。因此这种变化在地质历史中是单方向进行的，不可逆的；它记录着地球历史的地质构造事件。如普通铅同位素比值，在地球史前期为$^{206}Pb/^{204}Pb = 9.307$，而现代铅为18.000。

2．分馏系数　同位素丰度的变异，常用其百分含量的比值R来衡量和比较，如大气中$^{16}O/^{18}O$比值：

$$R={}^{16}O/{}^{18}O=99.763/0.1995=500.065，或R={}^{18}O/{}^{16}O=2.0\times10^{-3}。$$

R值只标明同位素丰度的相对变化。若取某一给定样品的R值为标准则可测得各地质产状样品中R值与标准的绝对变差，以δ值表示：

$$\delta(‰)=\frac{R_{样}-R_{标}}{R_{标}}\times1000‰=\left(\frac{R_{样}}{R_{标}}-1\right)\times1000‰ \qquad (5.2)$$

计算时习惯上把微量同位素放在R值的分子。这样就可从样品的δ值，直接看出它含微量同位素比标准富集和贫化的程度。例如样品的$\delta>0$时表明微量同位素比标准更富集；若$\delta<0$，微量同位素贫化，$\delta=0$表明样品与标准有相同的同位素丰度比。

被选作为标准的样品应具备同位素成分均匀、量大、地质产状有特殊意义便于采样和测定等特点。目前世界通用的同位素标准样及其缩写符号如表5.2。

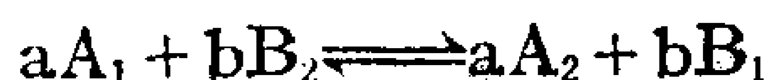
表 5.2 H.O.C.S同位素国际标准

元　　素	缩写符号	标　　准　　样
$^{2}D/^{1}H$	SMOW	标准平均大洋水
$^{18}O/^{16}O$	SMOW	标准平均大洋水
$^{18}O/^{16}O$	PDB	美国南卡罗林纳州白垩系皮狄组的美洲似箭石
$^{13}C/^{12}C$	PDB	美国南卡罗林纳州白垩系皮狄组的美洲似箭石
$^{34}S/^{32}S$	CDT	美国亚历桑那州卡扬迪阿布洛铁陨石中的陨硫铁

氧同位素的两种标准的换算公式为：（O'Neil，1977）

$$\delta^{18}O_{SMOW}=1.03086\delta^{18}O_{PDB}+30.86 \qquad (5.3)$$

由此，设有同位素平衡分馏反应



$$aA_1+bB_2\rightleftharpoons aA_2+bB_1$$

式中：A，B为含有相同元素的两种分子；a，b为系数；1为轻同位素，2为重同位素。则同位素分馏系数α的定义公式为：

$$\alpha=R_A/R_B=\left(\frac{A_2}{A_1}\right)\Big/\left(\frac{B_2}{B_1}\right) \qquad (5.4)$$

如反应：$C^{16}O_3^{2-}+3H_2{}^{18}O\rightleftharpoons C^{18}O_3^{2-}+3H_2{}^{16}O$

则
$$\alpha=\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{CO_3^{2-}}\Big/\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{H_2O}$$

按平衡常数定义：
$$K=\frac{A_2^a\times B_1^b}{A_1^a\times B_2^b}=\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^a\Big/\left(\frac{B_2}{B_1}\right)^b \qquad (5.5)$$

分馏系数与平衡常数的关系为：$\alpha=K^{\frac{a}{b}}$，如果反应前后都只有一个原子发生同位素交换，则$\alpha=K$。实际计算中通常更多采用α。α值的意义为：当$\alpha>1$，反应向右进行；

$\alpha<1$，反应向左进行；

$\alpha=1$，无同位素分馏。

α值愈偏离1，则同位素分馏愈强。给定反应的α值可以通过实验方法测定，也可应用理论公式计算。地质体中共存相间同位素分馏系数α，可以通过实测两相δ值结果用下列公式

逼近：

$$\alpha_{A-B}=\frac{R_A}{R_B}=\frac{1+\delta_A/1000}{1+\delta_B/1000}=\frac{1000+\delta_A}{1000+\delta_B}\tag{5.6}$$

通常α是接近 1 的数值，($\alpha=1.00x—1.0x0$)，数学上可以证明：$1000\ln x\approx x$。则下式是个方便的近似计算式：

$$1000\ln\alpha_{A-B}=\delta_A-\delta_B=\Delta_{A-B}\tag{5.7}$$

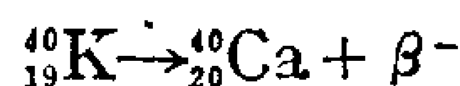
5.1.2 衰变反应和衰变定律

1．核衰变现象　不稳定核素不断自发地放射出质点和能量，改变核组成而转变成稳定的核素，这种过程称为核衰变或蜕变，这类核素称为天然放射性同位素。天然放射性同位素共约64种，大多数**A**>210。自然衰变反应种类如下：

1）β-衰变　原子核中一个中子分裂为一个质子和一个电子，即β^-质点；β^-质点被射出核外。反应通式为：${}^A_ZM\rightarrow{}^A_{Z+1}M+\beta^-$。衰变结果，核内减少一个中子，增加一个质子，质量数不变，核电荷加 1，变为周期表右侧相邻的元素。如：



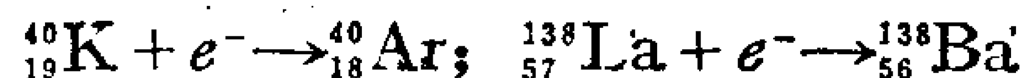
$${}^{87}_{37}Rb\rightarrow{}^{87}_{38}Sr+\beta^-$$



$${}^{40}_{19}K\rightarrow{}^{40}_{20}Ca+\beta^-$$

${}^{87}_{37}Rb$与${}^{87}_{38}Sr$、${}^{40}_{19}K$与${}^{40}_{20}Ca$称为同量异位素。

2）电子捕获　是β-衰变的逆反应（并非可逆反应），是原子核自发地从K或L层电子轨道上吸取一个电子（多数为K层捕获），与一个质子结合变成一个中子。反应式为：${}^A_ZM+e^-\rightarrow{}^A_{Z-1}M$，衰变产物核质量数不变，核电荷数减 1；变为周期表左邻的元素。例如：



$${}^{40}_{19}K+e^-\rightarrow{}^{40}_{18}Ar;\quad {}^{138}_{57}La+e^-\rightarrow{}^{138}_{56}Ba$$

3）α-衰变　重核通过放射出由两个质子和两个中子组成的α质点（即 He 核）而趋于稳定核。衰变反应式为：${}^A_ZM\rightarrow{}^{A-4}_{Z-2}M+\alpha$，生成的子同位素质量数减 4，原子序数减 2，在周期表上的位置向左移动两格。例如：



$${}^{226}_{88}Ra\rightarrow{}^{222}_{86}Rn+{}^4_2He$$

周期表末尾的重同位素如U、Th等经过多级 α、β、γ 衰变，最终变成稳定同位素 Pb。

4）重核裂变　重同位素自发地分裂为 2—3 片原子量大致相同的碎片，各以高速度向不同方向飞散。如${}^{238}U$、${}^{235}U$及${}^{232}Th$都可发生这种裂变。

2．衰变定律　1902年卢瑟福 (Rutherford)通过实验发现原子核衰变反应具有不同于一般化学反应的特殊的性质，归结如下：

1．衰变作用是发生在核内部的反应，反应结果由一种核素变成另一种核素。

2．衰变反应自发地持续地进行，母体核素按恒定比例衰减。

3．反应不受任何温度、压力、原子存在形式等物理化学条件的影响；衰变母、子体原子数只是时间的函数。

以上特性经卢瑟福概括为放射性衰变速率定律：单位时间内衰变的原子数与现存放射性母体原子数成正比，或衰变速率正比于现存母体原子数。其公式如下：

$$-\frac{dN}{dt}=\lambda N\tag{5.8}$$

式中：N为在 t 时刻存在的母体原子数；$\frac{dN}{dt}$为 t 时的衰变速率，负号表示N随时间

减少；λ为衰变速率常数。由上式可知：

$$\lambda=-\frac{dN}{dt}\cdot\frac{1}{N} \tag{5.9}$$

λ为单位时间内发生衰变的原子的比例数，对于一个原子讲，λ的物理意义为单位时间内发生衰变的概率。对于给定衰变反应λ为一常数，用实验方法测定，单位为a^{-1}、s^{-1}等。

将（5.8）式由 $t=0$ 到 t 求积分，整理后得：

$$\ln\frac{N}{N_0}=-\lambda t \tag{5.10}$$

N_0为$t=0$时的衰变母体原子数。由此得：

$$N=N_0\cdot e^{-\lambda t} \tag{5.11}$$

或

$$N_0=N\cdot e^{\lambda t} \tag{5.12}$$

（5.11）式表明，原子数为 N_0 的放射性同位素，经时间 t 后残存的母体原子数为 $N=N_0\cdot e^{-\lambda t}$，$N$为$t$的指数函数。

设衰变产物子体原子数为D^*。当$t=0$时，$D^*=0$，经过t时间衰变反应：

$$D^*=N_0-N \tag{5.13}$$

代入（5.11）得：$D^*=N_0(1-e^{-\lambda t})$ （5.14）

代入（5.12）得：$D^*=N(e^{\lambda t}-1)$ （5.15）

例如对于反应：



$$^{238}U\rightarrow{}^{206}Pb^*+8\alpha$$

则有

$$^{206}Pb^*={}^{238}U(e^{\lambda t}-1)$$

或

$$\frac{^{206}Pb^*}{^{238}U}=e^{\lambda t}-1$$

任一放射性核素衰变掉初始原子数一半所需的时间称为半衰期，以τ标之。据定义$t=\tau$时，$N=\frac{1}{2}N_0$，代入（5.12）式整理得：

$$\tau=\frac{\ln 2}{\lambda}=0.693/\lambda \tag{5.16}$$

τ与λ呈反比关系，衰变常数λ值愈小，则半衰期愈长。半衰期是衰变反应的另一个常数，单位为年或秒等。

设$N_0=120$，依（5.11）和（5.14）式对时间作图。得N和D^*两条变化曲线，如图5.1。由图可见母体核素N随时间呈指数曲线衰减；子核D^*呈指数曲线增长。当$t\rightarrow\infty$时，$N\rightarrow 0$，$D^*\rightarrow N_0$。对于实际测定来讲，当$t=10\tau$时，$N\rightarrow 0$，已难于用现代仪器测定母体同位素。因此，τ小的衰变反应不宜作地质计时用。

3．同位素地质年代学　放射性衰变定律是同位素地质年代学的理论基础，但要获得精确可靠的年龄数据还必须解决以下几方面的技术和方法问题。

1）准确测定衰变常数　经过几十年的实验积累已给出一批比较精确的各家接近一致的衰变参数，列于表5.3。但是衰变常数是个需要反复实验不断精确化的参数，特别是对那些半衰期长的反应，今后将会有更新的数据发表。

2）高精度高灵敏度的测定技术和方法　质谱仪是同位素地质年代学的主要测试手段。目前高精度的质谱仪配以超微量制样技术，大大地提高了测样精度和灵敏度。使微含量同位素如长石铅，黄铁矿铅，闪锌矿铅，以及微量样，如10^{-3}—$10^{-4}cm^3$气样、毫克量包体水样等，可以获得准确测定结果。扩大了测定范围。测样方法上也得到改善和发展，如近年来制定的氩稀释法、逐级释放法、^{39}Ar法等，都在提高精度，排除干扰，扩大量程方面取得了进展。

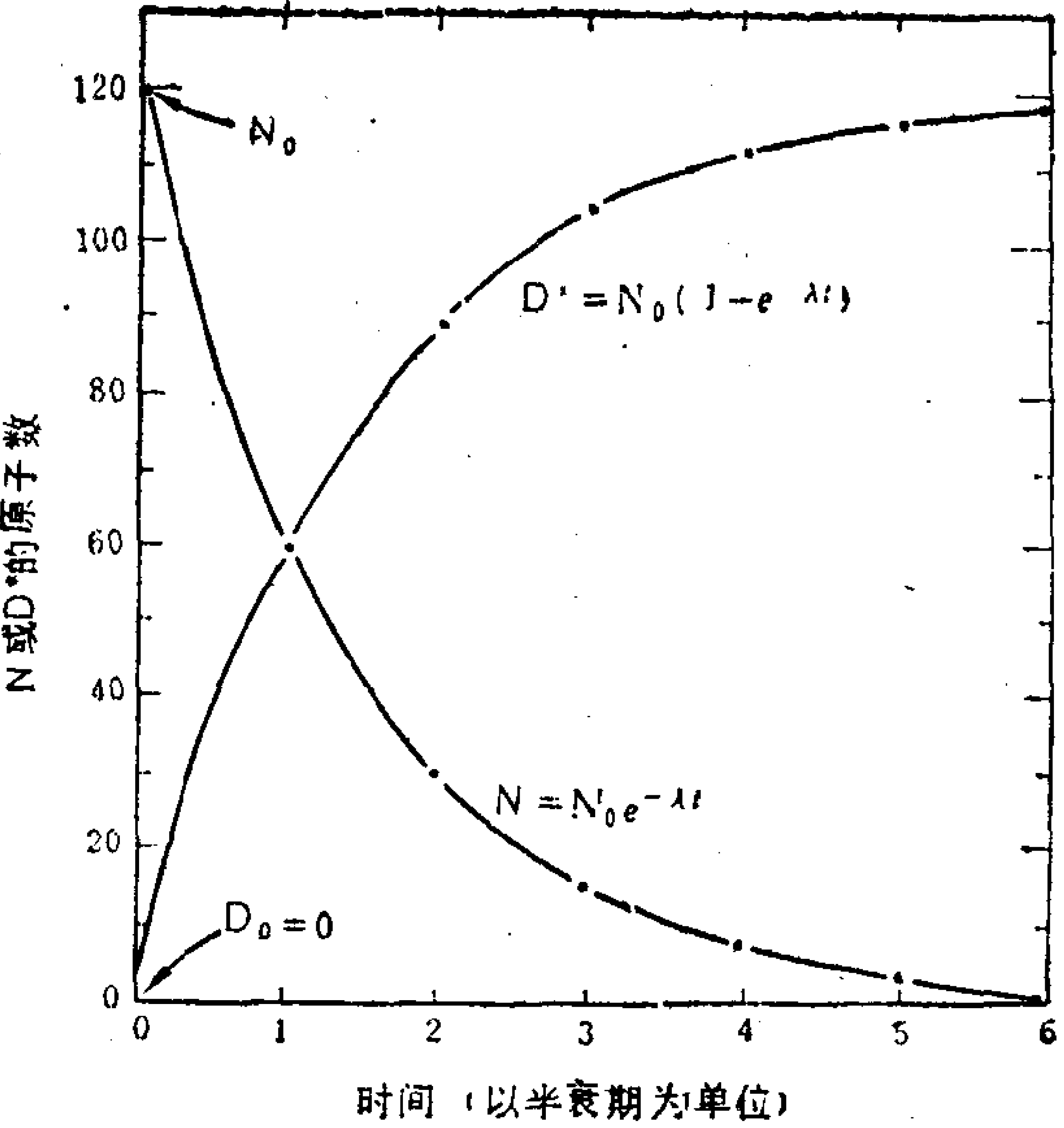


图　5.1 放射性核素(N)随时间衰减，稳定子核(D^*)随时间增长的理论曲线[9.1]

3）样品的封闭性　公式（5.15）只有在体系严格保持放射衰变平衡的条件才成立。即母、子体核素只因衰变反应而改变，不存在丢失和带入。地质产物以历史悠久，遭受多次叠加改造为特征，一次成功的地质年龄测定关键是要合理地选择方法和按方法的封闭性要求采集样品。

表 5.3　衰变常数表

衰变反应	衰变形式	$\lambda(10^{-9}a^{-1})$	$\tau(10^9a)$	资料来源
$^{238}U \rightarrow ^{206}Pb$	α,β^-,γ	0.155125	4.468 ± 0.0024	Jaffey 等1971
$^{235}U \rightarrow ^{207}Pb$	α,β^-,γ	0.98485	0.70381 ± 0.00048	Jaffey 等1971
$^{232}Th \rightarrow ^{208}Pb$	α,β^-,γ	0.049745	14.01 ± 0.07	LeRoux 等1963
$^{40}K \rightarrow ^{40}Ca$	β^-	0.472	1.31	
$^{40}K \rightarrow ^{40}Ar$	eC	0.0585	1.31	
$^{87}Rb \rightarrow ^{87}Sr$	β^-	0.01419	48.9	Neuman,1974
$^{147}Sm \rightarrow ^{143}Nd$	α	0.00654	106	
$^{187}Re \rightarrow ^{187}Os$	β^-	0.0161	43	
$^{176}Lu \rightarrow ^{176}Hf$	β^-	0.0198	35	
$^{14}C \rightarrow ^{14}N$	β^-	$1.21 \times 10^{-4}a^{-1}$	5730a	Godwin,1962

4）专用方法的制定　近年来同位素地质年代学的主要方向是针对地质课题制定专门的方法体系，包括采样、加工、测定和结果的解释推断各环节。使同位素地质年代学在解决复杂叠加地质作用方面前进一步：如等时线法，单矿物—全岩等时线法，锆石不一致年龄法，多阶段模型普通铅法等。提高了处理复杂地质课题的能力和同位素信息的可信度。

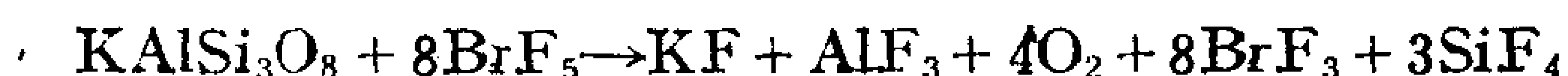
5.1.3　同位素测定方法

本节简略介绍化学制样和质谱测定方法。

1．制样　将地质样品分解，使待测元素转化为可以在质谱仪上测定的化合物，一般制成气样。对样品化学处理方案的主要要求是：1）将予测元素完全转化为需制备的气相，流程中不能形成其非气相化合物；2）试剂和设备不能带入玷污；3）处理过程中不存在同位

素的分馏。因此，比一般成分化验分离要求严格。

例如氧同位素测定制样方法常用有两种：1）高温条件下与碳反应还原成 CO，称为还原法；2）用F或卤氟化物氧化生成O_2，称氧化法。目前氧化法精度更高，应用较多。氧化法的原理是应用BrF_5或BrF_3分解硅酸盐或氧化矿物释放氧，其反应方程为：



$$KAlSi_3O_8 + 8BrF_5 \rightarrow KF + AlF_3 + 4O_2 + 8BrF_3 + 3SiF_4$$

反应在高真空镍制反应装置中进行，加热到450—690℃反应12h，使产物O_2通过加热的碳变为CO_2，用液氮冷却捕集后送质谱仪测定。

2. 质谱仪测定　测定同位素成分的主要设备是质谱仪。质谱仪的工作原理是把待测元素的原子或分子正离子化，并导入电场和磁场中运动；带正电的质点因质量不同而被分离、测定。质谱仪由三部分组成：1）离子源：用电子轰击分子使之电离，得到带正电的离子；2）磁分离器：带正电离子用可调电压加速，进入磁场，磁场使离子转入圆形轨道，按离子的质量大小分离；3）接收器：分离的离子束聚焦于金属环，用电子学或照像的方法记录。

对测定对象具有高、低不同原子量的样品设计了不同型号的质谱仪。现代质谱仪的改进方向是质谱仪与电子计算机联用，便于数据处理计算，并且提高了仪器的自动化程度。仪器测定结果的重现性优于±0.2‰。

5.2　铷-锶法年龄测定和锶同位素地球化学

5.2.1　Rb-Sr衰变体系

Rb有两种同位素：^{85}Rb(72.15%)为稳定同位素；^{87}Rb(27.85%)为放射性同位素。Sr有四种同位素，均为稳定同位素：

^{84}Sr，0.56%；^{86}Sr，9.86%；^{87}Sr，7.02%；^{88}Sr，82.56%。

^{87}Rb经β^-衰变变为^{87}Sr，反应式如下：



$$^{87}Rb \rightarrow {}^{87}Sr + \beta^-$$

因此，^{87}Sr的一部分是^{87}Rb衰变的子核。随着时间的演化^{87}Sr的丰度单方向增长。依（5.15）式有：

$$^{87}Sr^* = {}^{87}Rb(e^{\lambda t} - 1) \qquad (5.17)$$

$$t = \frac{1}{\lambda}\ln\left(1 + \frac{^{87}Sr^*}{^{87}Rb}\right) \qquad (5.18)$$

阿椎契（Aldrieh 等，1956）应用地球化学法（选择已经标定年龄的富钾矿物测定^{87}Rb和^{87}Sr以计算衰变常数值）求得：

$$\lambda_{Rb} = 1.39 \times 10^{-11} a^{-1}, \quad \tau_{Rb} = 5.0 \times 10^{10} a$$

为大多数学者接受。近期又有新数据发表，见表5.2。

Sr的晶体化学性质与Ca相近，含Ca的矿物和岩石都含有大量的初始锶，对于测定微量的$^{87}Sr^*$造成高背景干扰。因此，应用（5.18）式的简单公式测定年龄只适用于认为不含初始锶的钾矿物，如钾长石、白云母、锂云母、天河石、铯榴石、海绿石、钾盐、光卤石等。铷在地壳中主要以类质同像形式进入钾矿物中，产于花岗伟晶岩中的富铷长石——天河石含Rb可达1—3%。因此，钾矿物及富含钾的矿物和岩石是Rb-Sr法的主要采样对象。

由于钙是大量存在的组分，初始锶的存在是全岩法的最大障碍；根据样品的地质产状，扣除平均初始锶比值的方法是一种简便可行的处理方案，称为模式年龄法，可用于全岩或单矿物。为此，将（5.17）式两端用非衰变成因的稳定同位素^{86}Sr含量除之（^{86}Sr的丰度不随时间变化，可用作追踪^{87}Sr变化的比较基础）得：

$$\frac{^{87}Sr^*}{^{86}Sr}=\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}(e^{\lambda t}-1) \tag{5.19}$$

设 $^{87}Sr_\Sigma={}^{87}Sr_0+{}^{87}Sr^*$，则：$\frac{^{87}Sr^*}{^{86}Sr}=\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_\Sigma-\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)$。

代入（5.19）得：

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_\Sigma=\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0+\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}(e^{\lambda t}-1) \tag{5.20}$$

式中$^{87}Sr_0$为初始锶，即矿物岩石形成时就已经存在于体系中的^{87}Sr，$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0$为初始锶比值；$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_\Sigma$为已加入$^{87}Sr^*$的，可以在样品中实测的总锶比值。福尔和鲍威尔（1972）认为：来自地壳源的地质体其初始锶比值平均为$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0=0.712$；幔源的地质体，$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0=0.699$。根据样品产状，将给定值代入式（5.20）可以求出全岩或单矿物的Rb-Sr模式年龄。

5.2.2 Rb-Sr等时线法

1. 全岩等时线法原理　应用等时线法实测研究对象的初始锶比值，计算年龄可以大大提高测定精度，称为等时年龄。同时求得地质体的初始锶比值是一个重要的地球化学参数，可以用以推测成岩以前演化阶段的地质环境。重写（5.20）式：

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_\Sigma=\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0+\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}(e^{\lambda t}-1)$$

式中有四个变量，其中$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_\Sigma$和$\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}$可由样品中实测；$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0$和$t$是未知的。$t$是欲测的地质体的形成年龄，$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0$是初始锶比值。由于$^{87}Sr$和$^{86}Sr$同为一种元素可以认为其比值在地质体空间上是均匀分布的。因此，可以设想，如果在某一地质体空间不同部位采集多个样品，则各个样所包含的t和$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0$是相同的。而每个样品所测得的$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_\Sigma$和$\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}$值可能存在差别，这是由于地质体空间上化学成分的不均匀性，作为两种元素的Rb和Sr空间上可能存在不同程度的分异。由此，对于采自同一地质体的一组样品，（5.20）式构成一组$y=a+bx$型的直线方程。由各样品所测得的一组$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_\Sigma$，$\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}$值作为一组点的坐标落于一条直线上；由直线求a、b：

$$a=\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0 \text{为直线的截距；} \quad b=(e^{\lambda t}-1) \text{ 为直线斜率。}$$

据以上等时线理论在欲测地质体中取五个以上的一组样品，实测$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_\Sigma$和$\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}$值作图。得一条直线，如图5.2称为等时线。线性愈好，结果愈佳；要求线性相关系数$\gamma>0.9$。用最小二乘法求一条最佳拟合直线，与纵坐标交点为$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0$，根据直线的斜率求t。

图5.3为青海铜峪沟层控铜矿床含矿岩系炭质千枚岩Rb-Sr等时线图。由图可见五个样品投点线性关系良好，$\gamma=0.995$。求得等时线方程为：$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)=0.70702+0.00559\left(\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}\right)$等时线在纵坐标上的截距0.70702为炭质板岩沉积时期环境的锶初始比。等时线斜率为：

$$(e^{\lambda t}-1)=0.00559$$

代入λ值求得$t=392.56$Ma。

为验证年龄的可靠性，补充采集了该岩系中代表化学沉积的大理岩，测定其锶同位素比值为$^{87}Sr/^{86}Sr=0.70764$。该值与福尔提出的显生宙海洋碳酸盐的$^{87}Sr/^{86}Sr$(0.708)值接近，应能代表本区泥盆纪海水的锶同位素比值。等时线求得的初始锶比值（0.70702）与此值非常接近，证明所求年龄值是可靠的。

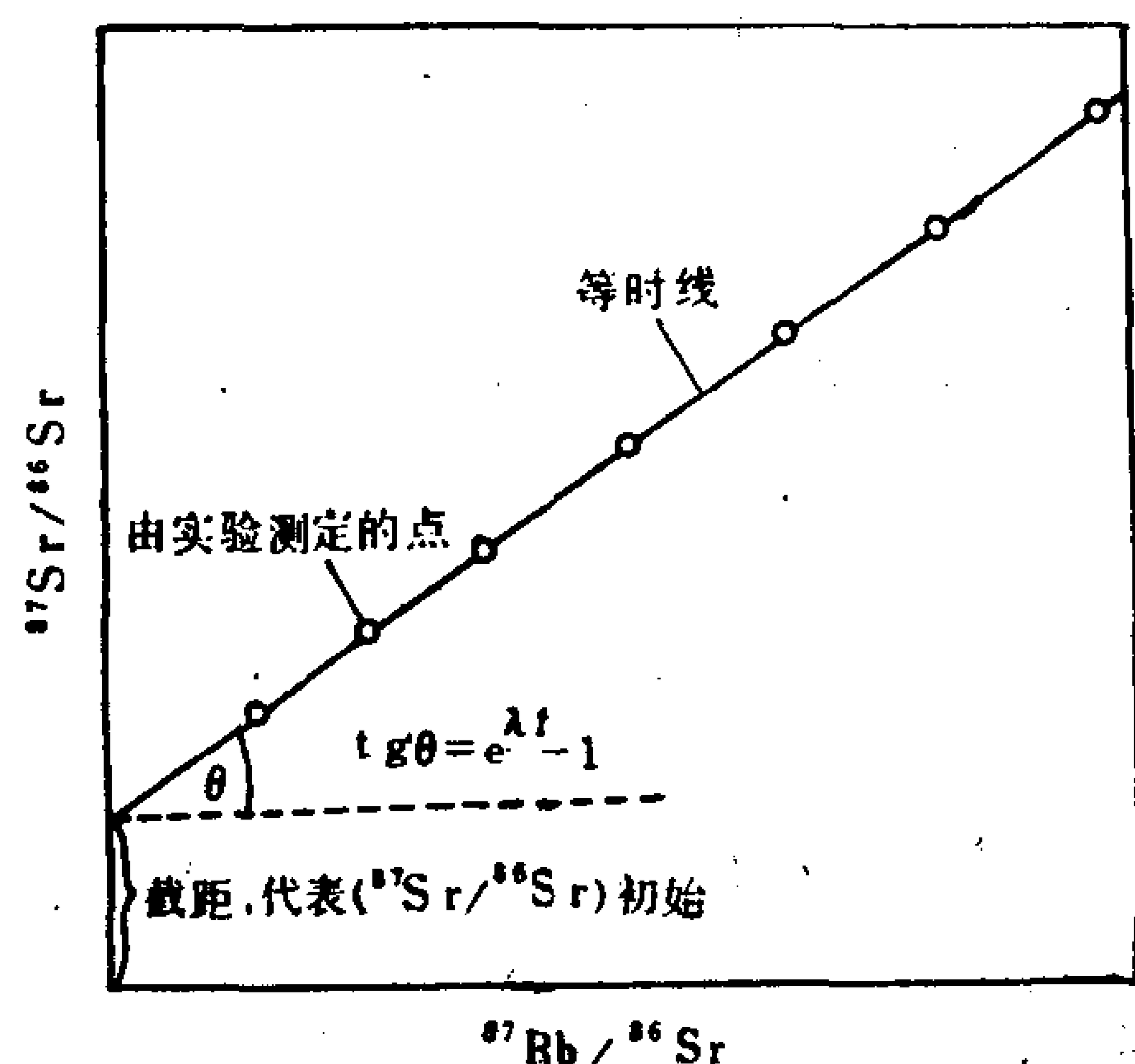


图 5.2 Rb-Sr等时线图

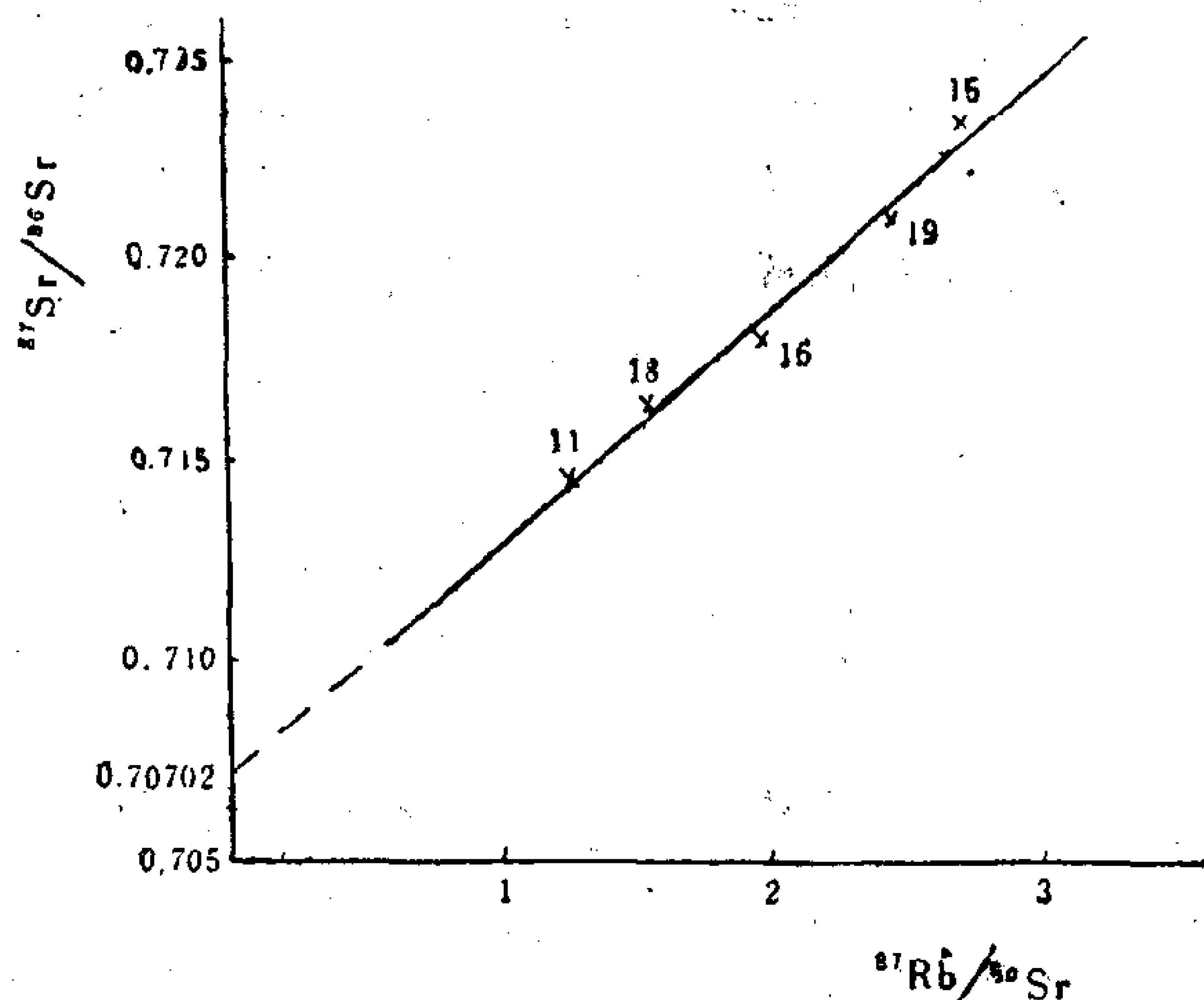


图 5.3 青海铜峪沟铜矿炭质千枚岩Rb-Sr等时线图

2．全岩-单矿物等时线法　对于遭受中浅变质作用基本保持总体封闭的地质体，可以同时测单矿物和全岩两条等时线，求出变质和成岩两个年龄。在中、浅区域变质作用中，经过热液活动矿物重新结晶，元素发生再分配。含Rb矿物中^{87}Rb衰变产物$^{87}Sr^*$占据晶格中Rb的位置，是不稳定结构。变质作用中$^{87}Sr^*$易迁出，进入富Ca矿物，同时发生$\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}$比值的重新均匀化。因此变质作用中重结晶的矿物，接受了从岩石形成到变质作用期间内^{87}Rb衰变形成的$^{87}Sr^*$，同时，$\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}$均匀化以后成为新的初始值。该值可从变质矿物等时线求得。

图5.4表示锶在全岩和变质矿物中的演化。设岩石在t_i年前形成，到t_m时发生区域变质作用。图中以R_1,R_2,R_3三个全岩样投点表示具有相同的初始值$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_i$，但含有不同$\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}$比的样品经历$t_i$年的演化过程。变质作用中虽有Rb、Sr的再分配和新的初始值$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_m$的均匀化，但作为全岩总体保持封闭体系，三个全岩样实测$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_\Sigma$和$\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}$投点落在一条直线上，称全岩等时线($t_i$)，成岩年龄由($e^{\lambda t_i}-1$)求得，岩石形成期初始值为$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_i$。

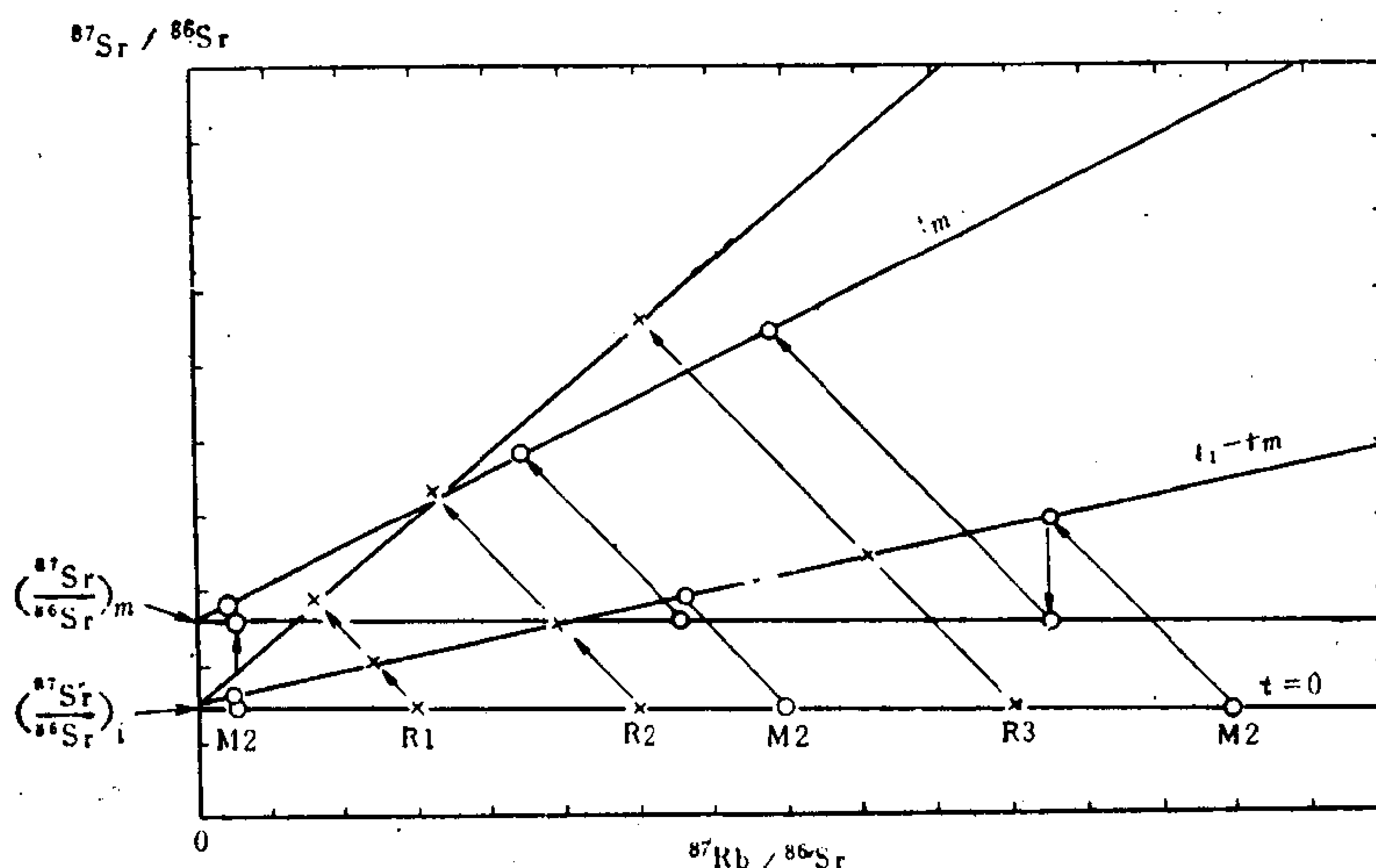


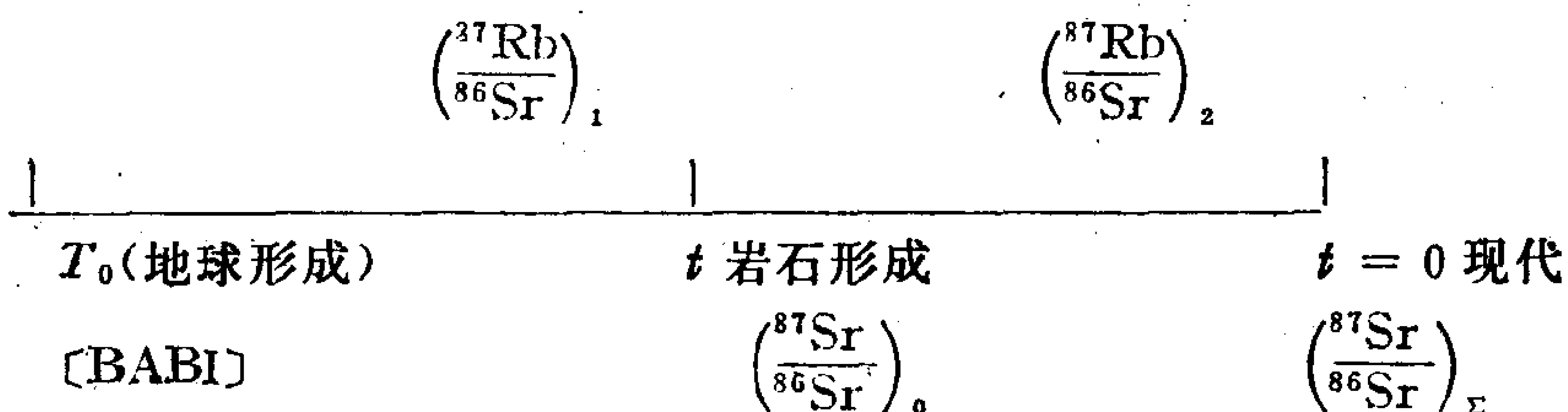
图 5.4 变质岩中全岩(R)和变质单矿物(M)中锶的演化[5.1]

图中M_2为取自全岩样R_2中的单矿物。变质作用中曾发生过Rb、Sr的再分配，富K的矿物丢失部分$^{87}Sr^*$（给予体），富含Ca的矿物获得部分$^{87}Sr^*$（接受体），t_m时岩石总体达到$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_m$值的均匀化的新初始值。从$t_m$开始，变质矿物中的$^{87}Rb$继续衰变，在图5.4所示的含不同量$\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}$比值的单矿物取三个$M_2$样，得$t_m$等时线。变质年龄$t_m$可由该直线斜率($e^{\lambda t_m}-1$)求得，而单矿物等时线的截距$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_m$代表变质作用时的全岩平均初始值。由图可见($e^{\lambda t_i}-1$)>($e^{\lambda t_m}-1$)，因此$t_i>t_m$，而$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_m>\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_i$。

应用全岩和变质单矿物两条等时线计算岩石形成和变质年龄的方法，适用于经过一次中、浅区域变质作用的沉积岩或火山岩。常用于测定的单矿物为云母、长石、磷灰石等。

5.2.3 锶同位素地球化学

1．普通锶的地球化学意义　^{87}Sr为含有衰变产物的重稳定同位素。地质体中$\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}$比值随着地质年代增大呈单向增长，因此地质体中初始锶比值有重要的地球化学意义。将(5.20)式关系图解如下：



上图将Sr同位素的演化简化为两阶段模式。岩石形成于 t，t 把由地球形成到现代的历史分割成两段。铷、锶同属亲石微量元素，它们分别与钾、钙密切共生。Rb与K富集在酸性岩石中，Sr与Ca结合在基性岩石中含量丰富。因此Rb/Sr比值间接指示岩石的成分和性质，例如据维诺格拉多夫Rb/Sr比值在基性岩中为0.102，在酸性岩中平均为：0.667。从公式（5.20）可以看出，锶同位素所存在的体系的Rb/Sr比值，经过一个时期的衰变反应可以反映在实测样品的$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_\Sigma$上。因此，可以根据（5.20）式的关系，推测岩石形成以前阶段的体系的性质。应用等时线法求得的$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0$值，有指示物源和物源区地球化学性质的意义。

由(5.20)式和简图表明，样品中实测$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_\Sigma$值是三个变量的函数：$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0$、$t$、和$\left(\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}\right)_2$（可看成是岩石中的Rb/Sr比）。同理，等时线法求出的$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0$又是岩石形成以前的阶段三个变量的函数：BABI、$T_0-t$和$\left(\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}\right)_1$。因此$\left(\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}\right)_1$包含在$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0$中。这种单向增长演化的锶同位素称为普通锶。普通锶可以作为区域地质演化历史的“示踪剂”。

2．地球中锶同位素的演化　为推测地质作用以前阶段同位素演化的地质环境，需要获得地球形成时期的初始锶同位素比值。直接测定地球的初始锶值是不可能的，地球化学上公认借用石陨石的初始锶比值作为比较的基础。G. 福尔搜集了一批石陨石的初始$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0$值，它们变动于0.6983—0.7003之间（陨石的年龄为46±1亿年）。并推荐用帕帕纳斯塔逊和瓦萨堡(Papanastassion和Wasserburg, 1969)提出并经过某些修正的0.69897±0.00003为石陨石的平均初始锶比值，称为玄武质无球粒陨石最初初始值，以〔BABI〕缩写符号标之。

为确定地壳和地幔两大体系的($^{87}Sr/^{86}Sr$)。的界限及其演化规律，福尔和鲍威尔等对确认起源于上地幔又未被地壳锶混杂的玄武岩和辉长岩体的初始锶进行统计并作图（图5.5）。由〔BABI〕开始到现代玄武岩，呈一条缓慢的增长曲线，现代上地幔$^{87}Sr/^{86}Sr=0.704\pm0.002$。其Rb/Sr＝0.027，即在低Rb的地幔体系中$^{87}Sr/^{86}Sr$缓慢地增长，图中A为地幔锶同位素平均演化曲线。由于地幔是不均匀体系，锶同位素组成可有A_1—A_2两条线内的波动范围。曲线B为铷亏损地幔的锶同位素演化线。图中C线为假设距今29×10^8a前从地幔中分离出来的岩浆，后来存在于Rb/Sr＝0.15的体系中演化，由于富铷，$^{87}Sr/^{86}Sr$沿

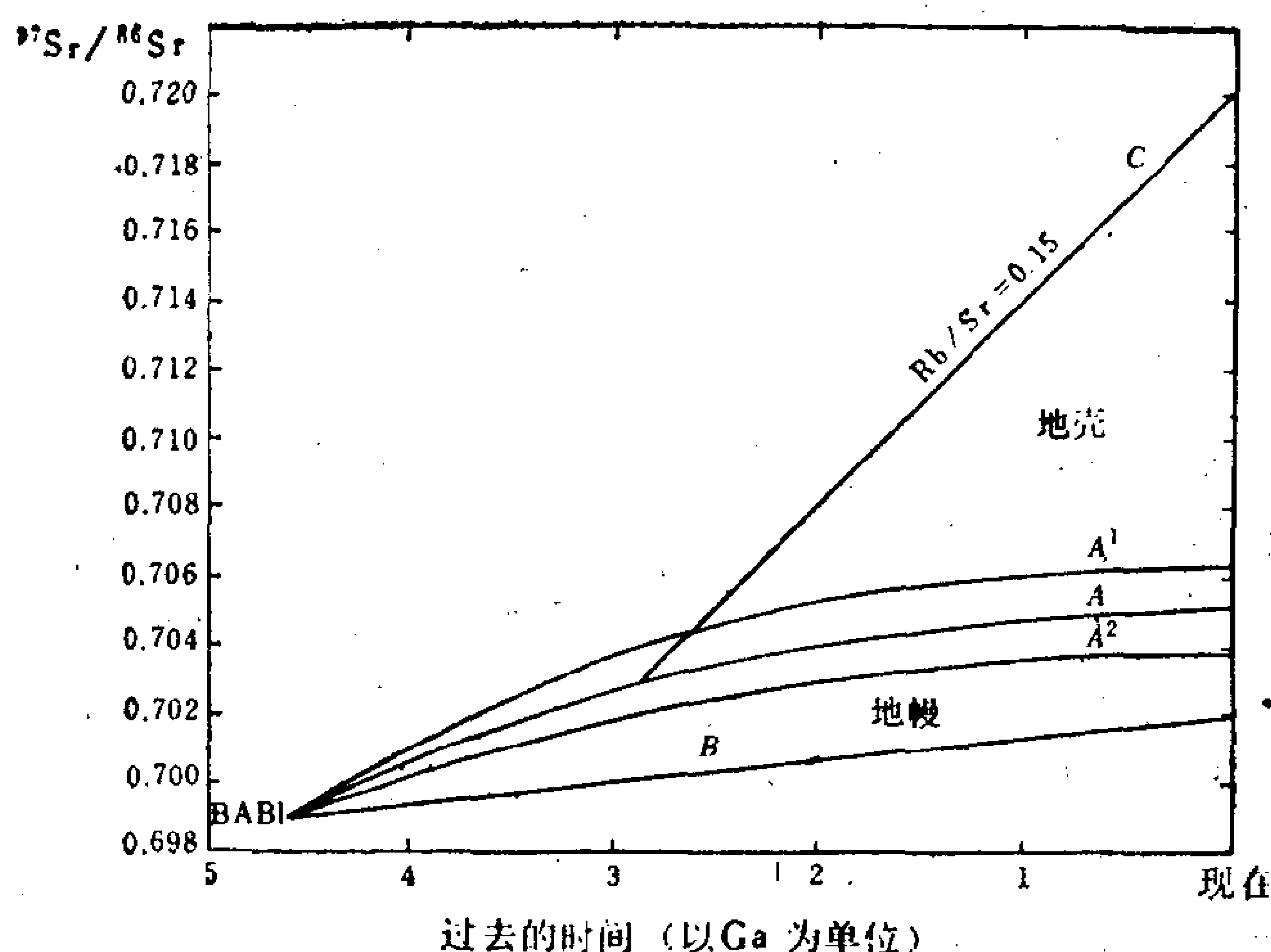


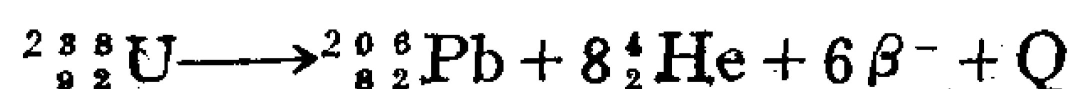
图 5.5 地球锶同位素的演化[5.1]

一条斜率很陡的线增长，可以达到>0.706；代表大陆地壳的锶同位素比值。当然大陆壳的锶同位素往往经过复杂的，多旋迴的以及有幔源物质混染叠加的演化历史。根据年龄不同初始锶<0.704—0.706可作为幔源的指标；较高的初始值指示壳源的产状，但其中不可避免地会有幔源锶的混染。

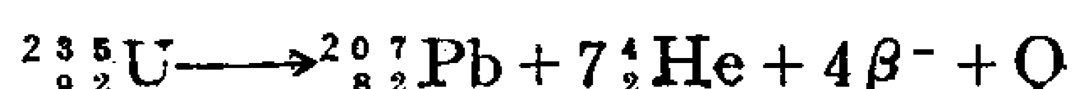
5.3 铀-钍-铅法年龄测定和铅同位素地球化学

5.3.1 U-Th-Pb法年龄测定

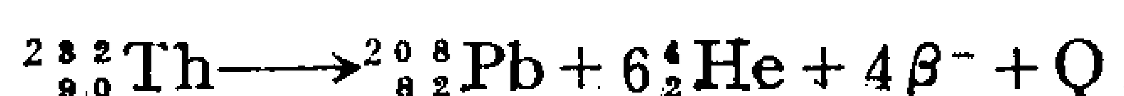
U、Th属锕系元素，在自然界主要以四价形式存在；除形成少量独立矿物外多以类质同像置换Ca^{2+}，Zr^{4+}，Ti^{4+}等离子。在富氧条件下U氧化成六价，形成易溶的铀酰络离子(UO_2^{2+})活动，而钍则难于氧化，二元素行为不同而发生分离。U有三种同位素：^{238}U、^{235}U、^{234}U，都具放射性，相对丰度比值$^{238}U/^{235}U=137.88$。Th只有一种同位素^{232}Th。^{238}U，^{235}U，^{232}Th衰变反应如下：



$$^{238}_{92}U \longrightarrow ^{206}_{82}Pb + 8^4_2He + 6\beta^- + Q$$



$$^{235}_{92}U \longrightarrow ^{207}_{82}Pb + 7^4_2He + 4\beta^- + Q$$



$$^{232}_{90}Th \longrightarrow ^{208}_{82}Pb + 6^4_2He + 4\beta^- + Q$$

铅有四种同位素：^{208}Pb，^{207}Pb，^{206}Pb，^{204}Pb，都是稳定的，前三种是铀、钍衰变产物，属于丰度随年代单向增长的重稳定同位素。^{204}Pb为非放射性成因，在研究铅同位素丰度变化时^{204}Pb可以作为比较基础。

U-Th-Pb法是古老而且较成熟的地质计时方法，有应用范围广和精度高的特点。锆石U-Th-Pb法可以获得四个年龄结果，用于数据的内部检验。

1．含铀、钍矿物法　根据基本公式5.15对铀、钍同位素衰变反应可以有以下关系式：

$$\frac{^{206}Pb^*}{^{204}Pb}=\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0+\frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_1 t}-1) \quad (5.21)$$

$$\frac{^{207}\mathrm{Pb}^*}{^{204}\mathrm{Pb}}=\left(\frac{^{207}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_0+\frac{^{235}\mathrm{U}}{^{204}\mathrm{Pb}}(e^{\lambda_2 t}-1) \tag{5.22}$$

$$\frac{^{208}\mathrm{Pb}^*}{^{204}\mathrm{Pb}}=\left(\frac{^{208}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_0+\frac{^{232}\mathrm{Th}}{^{204}\mathrm{Pb}}(e^{\lambda_3 t}-1) \tag{5.23}$$

式中λ_1，λ_2，λ_3分别为^{238}U，^{235}U，^{232}Th的衰变常数（见表5.1）。$\left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_0$、$\left(\frac{^{207}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_0$、$\left(\frac{^{208}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_0$为矿物形成时带入的Pb同位素初始值。由方程（5.21）—（5.23）可以得出三个如下形式的计算年龄的公式：

$$t=\frac{1}{\lambda_1}\ln\left(\frac{\frac{^{206}\mathrm{Pb}^*}{^{204}\mathrm{Pb}}-\left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_0}{\frac{^{238}\mathrm{U}}{^{204}\mathrm{Pb}}}+1\right) \tag{5.24}$$

以上公式适用于铀钍矿物及含铀钍的矿物，如沥清铀矿、晶质铀矿、钍石，以及锆石、独居石、榍石、磷灰石等。在一些矿物中如锆石可以认为不含初始铅，则5.24式可以简化：$(^{206}\mathrm{Pb}/^{204}\mathrm{Pb})_0=0$。选择富U、Th，不含初始铅，并且对放射系列保存比较好的矿物进行测定是应用U-Th-Pb法取得成功的基础。大量测定经验证明，锆石最接近这些条件。但是对于复杂产状的地质体中的锆石应仔细研究其矿物学特征：沉积岩、变质岩、混合岩以及各种混染交代岩中常含有多种成因的锆石或锆石颗粒的环带结构，后生生长等现象。在年龄测定中应给予区分或精选处理。

铅的离子半径为1.32Å，在含铀、钍的钙矿物形成时带入晶格的Pb^{2+}是不可忽视的，因此（5.24）式中的初始铅值应合理地选择。地球中普通铅的演化可以为$(^{206}\mathrm{Pb}/^{204}\mathrm{Pb})_0$的确定提供依据，根据普通铅理论增长曲线计算或统计的铅同位素比值（见5.3.4节），选择研究对象形成时代的值代入（5.24）式求t。这种方法所求得的年龄称为模式年龄。

在衰变平衡保持良好的锆石矿物中可以获得三个独立的年龄数据。相互吻合的年龄结果称为一致年龄。但由于铅或中间产物的丢失经常得到的是不一致年龄。应用$^{207}\mathrm{Pb}/^{206}\mathrm{Pb}$比值公式可以最大限度地消除铅丢失带来的误差，为此将公式（5.21）和（5.22）式联立可得第四个年龄计算式：

$$\frac{\frac{^{207}\mathrm{Pb}^*}{^{204}\mathrm{Pb}}-\left(\frac{^{207}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_0}{\frac{^{206}\mathrm{Pb}^*}{^{204}\mathrm{Pb}}-\left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_0}=\frac{^{235}\mathrm{U}}{^{238}\mathrm{U}}\left[\frac{e^{\lambda_2 t}-1}{e^{\lambda_1 t}-1}\right] \tag{5.25}$$

式中对锆石等矿物可以认为铅初始值为0，而$\frac{^{235}\mathrm{U}}{^{238}\mathrm{U}}=\frac{1}{137.88}$，代入（5.25）式，则得：

$$\left(\frac{^{207}\mathrm{Pb}}{^{206}\mathrm{Pb}}\right)^*=\frac{1}{137.88}\left[\frac{e^{\lambda_2 t}-1}{e^{\lambda_1 t}-1}\right] \tag{5.26}$$

由式可见矿物中$\left(\frac{^{207}\mathrm{Pb}}{^{206}\mathrm{Pb}}\right)^*$比值只是年龄$t$和两个衰变常数的函数。产物铅同位素$^{207}\mathrm{Pb}^*$和$^{206}\mathrm{Pb}^*$的化学性质相同，丢失率也应是一样的，以此消除Pb丢失误差。据式（5.26）可通过查表求t。许多学者认为在锆石不一致年龄处理中“207—206年龄”在理论上更可

信。

2. U-Pb谐和曲线法　单矿物U-Th-Pb法模式年龄在一个矿物中得出不一致结果是多见的现象，而且年龄差异规律相同，多数情况是：

$$t_{208}<t_{206}<t_{207}<t_{206-207}$$

这说明不一致年龄的原因主要是Pb*的丢失，近年来许多研究工作集中于铅丢失性质的研究和计算。

U-Pb谐和曲线法，也称一致曲线法，基于^{238}U与^{235}U，以及^{206}Pb与^{207}Pb有相同的丢失性质的设想。由（5.15）式有：

$$\frac{^{206}Pb^*}{^{238}U}=e^{\lambda_1 t}-1 \tag{5.27}$$

$$\frac{^{207}Pb^*}{^{235}U}=e^{\lambda_2 t}-1 \tag{5.28}$$

由式可见，样品中$\frac{^{206}Pb^*}{^{238}U}$和$\frac{^{207}Pb^*}{^{235}U}$比值只是时间$t$的函数。所以（5.27）和（5.28）式代入给定年龄值可得出两组对应的Pb/U比值，在$\frac{^{206}Pb^*}{^{238}U}$和$\frac{^{207}Pb^*}{^{235}U}$坐标上投点，求出一条理论曲线，称为谐和曲线，如图5.6。曲线上标有年龄数值，单位为10×10^8a。任一样品，如锆石样，假设铅无丢失，则实测^{206}Pb*/^{238}U和^{207}Pb*/^{235}U值投点应落在理论曲线上，并可查出年龄。如果发生铅丢失则投点偏离曲线，落在年龄真值的左下方，如图5.6。

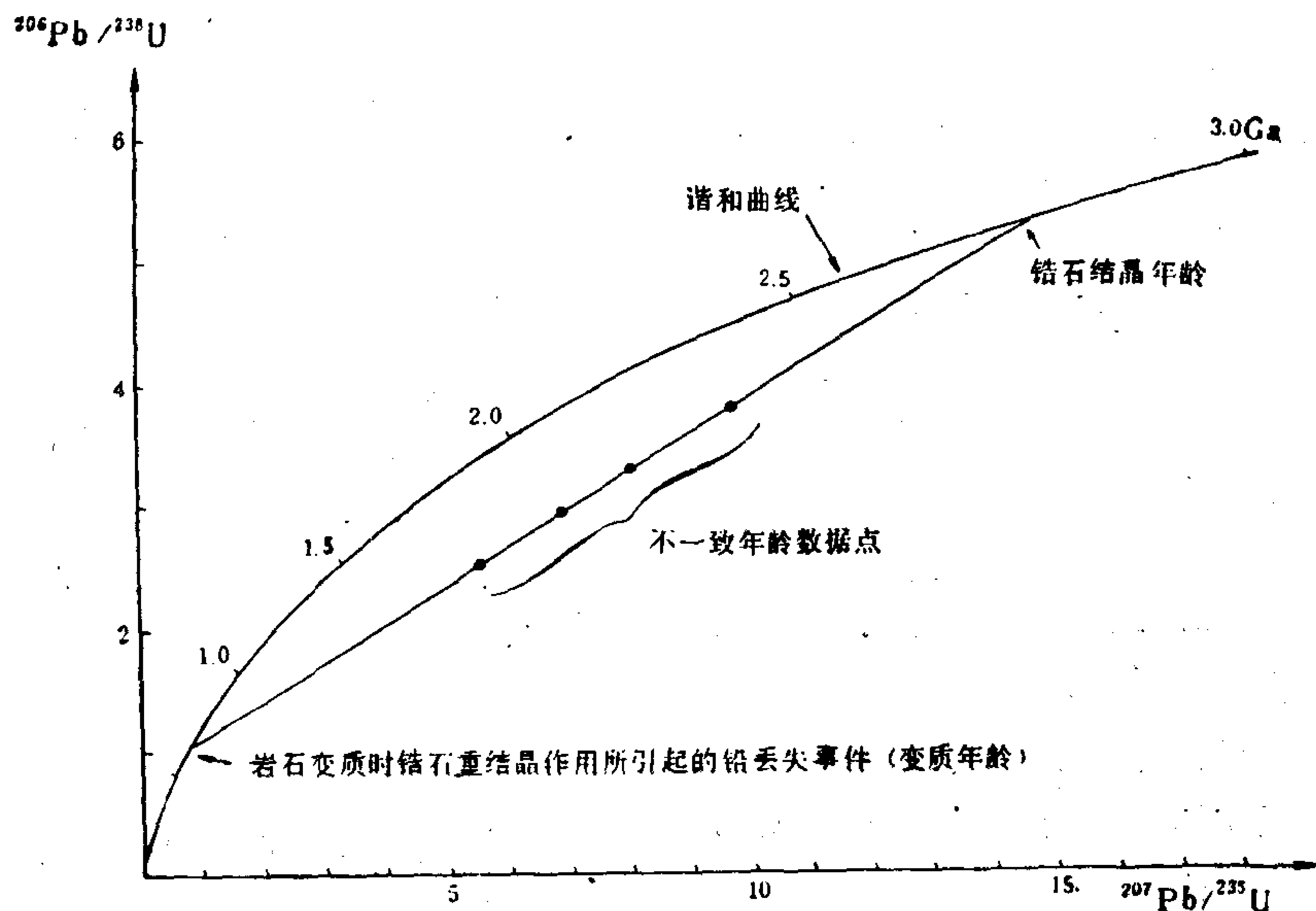


图 5.6　一次性铅丢失的U-Pb谐和曲线[5.12]

威特锐尔（Wetherill）提出了一次不连续丢失的模型。假设在被研究的地质体中取几个锆石样，各样品中Pb的丢失率R不同，$R=0$—1（$R=0$为全部丢失，$R=1$为无丢失）。但在一个样品中^{206}Pb*和^{207}Pb*的丢失率相同。设地质体形成时间为t，在t_1时间发生一次性铅丢失事件，如区域变质或接触变质作用。自t时岩石形成到t_1变质作用形成的^{206}Pb*/^{238}U由于丢失有：

$$\frac{^{206}Pb^*}{^{238}U}=R(e^{\lambda_1 t}-e^{\lambda_1 t_1})\quad \frac{^{207}Pb^*}{^{235}U}=R(e^{\lambda_2 t}-e^{\lambda_2 t_1})$$

自t_1开始体系未发生丢失，放射性母体继续衰变，使^{206}Pb*/^{238}U和^{207}Pb*/^{235}U继续增长，其量为：

$$\frac{^{206}Pb^*}{^{238}U}=(e^{\lambda_1 t_1}-1) \qquad \frac{^{207}Pb^*}{^{235}U}=(e^{\lambda_2 t_1}-1)$$

将二式相加为两段时间Pb/U比值的累积总量。变换后有：

$$\frac{\frac{^{206}Pb^*}{^{238}U}-(e^{\lambda_1 t_1}-1)}{\frac{^{207}Pb^*}{^{235}U}-(e^{\lambda_2 t_1}-1)}=\frac{(e^{\lambda_1 t}-e^{\lambda_1 t_1})}{(e^{\lambda_2 t}-e^{\lambda_2 t_1})} \tag{5.29}$$

(5.29) 式为一直线方程，即取自形成时间为 t，变质时间为 t_1 的一组铅丢失程度不同的锆石样，其 $^{206}Pb^*/^{238}U$ 和 $^{207}Pb^*/^{235}U$ 投点应在一条直线上。直线向上延伸交谐和曲线于 t 为岩石形成年龄，在地球化学上代表未受变质影响 Pb^* 未丢失的样品，($R=1$)；直线向下延伸与理论谐和曲线相交于 t_1 点为岩石的变质年龄，此点代表 t_1 以前形成的 $^{206}Pb^*$ 和 $^{207}Pb^*$ 全部丢失，样品中测得的铅为 t_1 开始重新衰变积累的部分。因此，据威特锐尔模型对遭受一次性丢失的地质体采集 $n>3$ 个锆石样，在谐合曲线上投点，延伸直线与谐和曲线的上交点为成岩年龄，下交点为变质年龄。

表5.4为白乃庙斑岩铜钼矿床应用锆石U-Th-Pb法研究地质和成矿作用结果。取自矿区四种岩石的五个锆石样均为不一致年龄，207/206年龄值最高，证明铅的丢失。根据U-Th-Pb法理论207/206年龄值最接近地质体的真实年龄。由表可见石英闪长岩中的白色锆石与绿片岩系年龄一致，而(Zr-1)红的年龄接近混合岩。结果表明，绿片岩系（原岩为中基性火山岩）形成于 17×10^8a时期，10—13×10^8a时石英闪长岩基侵入，同化混染了绿片岩围岩。这一结论与地质资料吻合。

表 5.4 白乃庙矿区锆石年龄测定结果

样号	岩石	年龄 (Ma)			
		206/238	207/235	208/232	207/206
Zr—3	绿泥阳起斜长片岩	1298	1492	1586	1780
(Zr—1)白	石英闪长岩基	1299	1473	1802	1733
(Zr—1)红	石英闪长岩基	734	918	669	1392
Zr—2	混合片麻岩	528	648	684	1088
Zr—4	花岗闪长斑岩	466	506	419	694

测试单位：北京铀矿研究所

5.3.2 地球中铅同位素的演化

1. 铀、钍和铅的物质平衡　铀、钍衰变产物的稳定铅随着地质年代而不断积累，因此，地壳中铅同位素比值在地球演化历史中单向增长。将地壳中U的克拉克值乘以 ^{238}U 和 ^{235}U 同位素的相对丰度，得出这两种同位素的地壳丰度值，按一定比例作成直方图，如图5.7的上端白柱部分；钍只有一种同位素，以其克拉克值代表 ^{232}Th 的地壳丰度。同理将铅的克拉克值乘以四种同位素的相对丰度，代表同位素的地壳丰度以同样比例尺绘于图5.7下部。根据重稳定同位素增长理论可知，目前地壳中的铅一部分为地球形成时的最初初始铅—称为原始铅，同时还有一部分是地球形成以后的45.5亿年以来由铀、钍衰变生成的 ^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb，这一部分叠加的铅可以根据现存残余的 ^{238}U、^{235}U、^{232}Th 同位素总量计算出来，如图5.7的阴影柱；同样的量由铅同位素总量中划出阴影部分，则底部的铅同位素黑柱为原始铅。由图可见，^{238}U 自地球形成以来大约已衰变掉总量的一半（τ_{238} 接近于地

球的年龄），目前地壳中的^{206}Pb大约一半为地球形成以来^{238}U衰变的产物。因此，地壳中铅同位素丰度是随时间演化的，这种丰度变异记录着地球发展历史中的重大地质构造事件。

2．普通铅的演化　坎农把当时1280个铅矿物（主要是方铅矿）Pb同位素分析资料投在三角图解上：三个角顶分别代表^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb的百分之百的含量。将每个铅矿物的同位素的比例，换算为$^{206}Pb+^{207}Pb+^{208}Pb=100$时的比例，作图5.8。

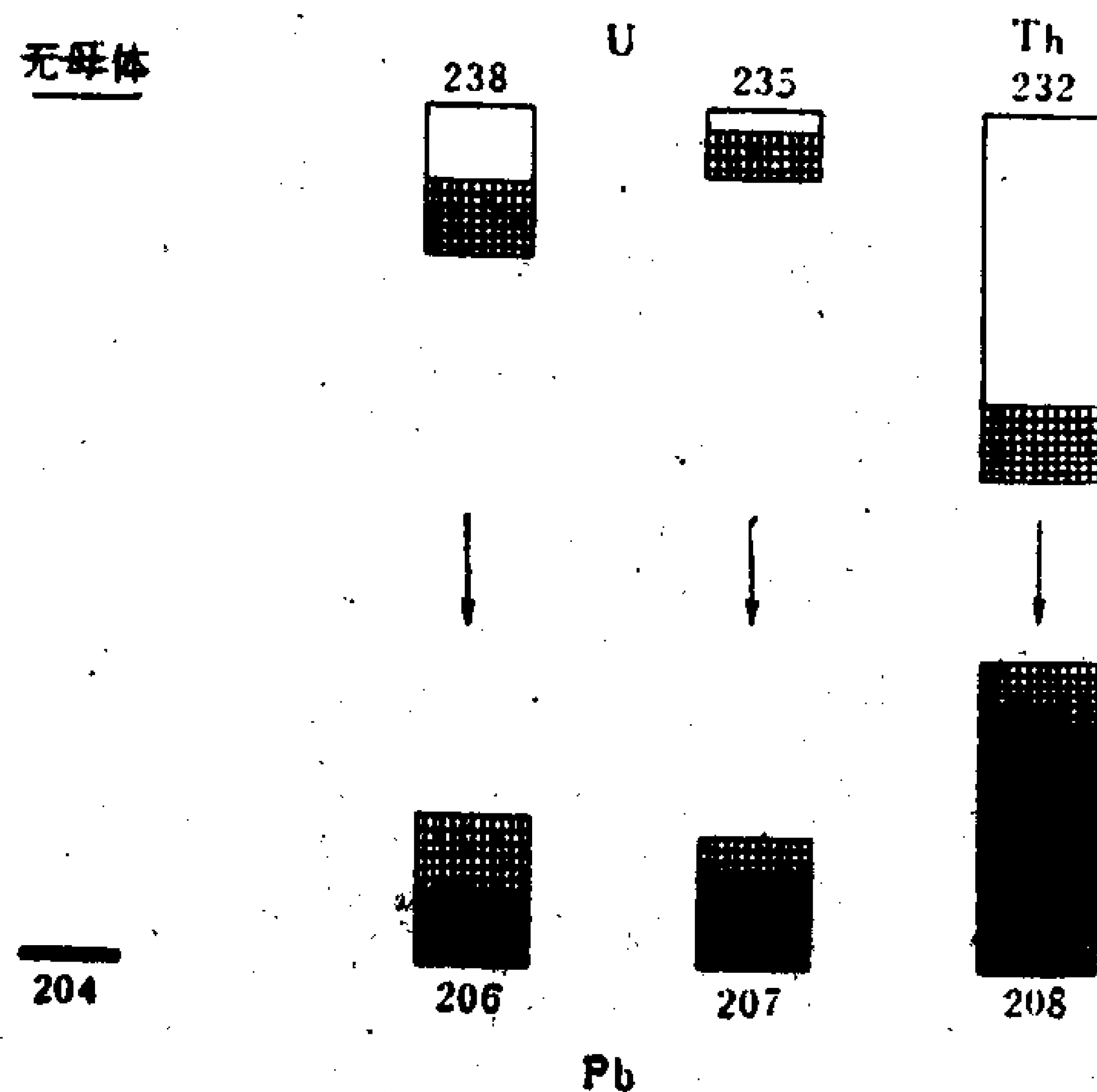


图 5.7　地壳中铀、钍和铅之间的物质平衡

由图可见，绝大多数样品都落在一个很小的面积内（小三角形），这部分铅即叫做普通铅（或正常铅）；而少数样品投在这个小三角形之外，称为异常铅。后者中少数富^{208}Pb的铅称钍一铅，其它属于^{206}Pb和^{207}Pb的则称为铀-铅；而另外一些富于^{206}Pb和^{208}Pb的铅就叫做*J*-铅，因在美国密苏里乔普林（Joplin）矿区发现而得名。

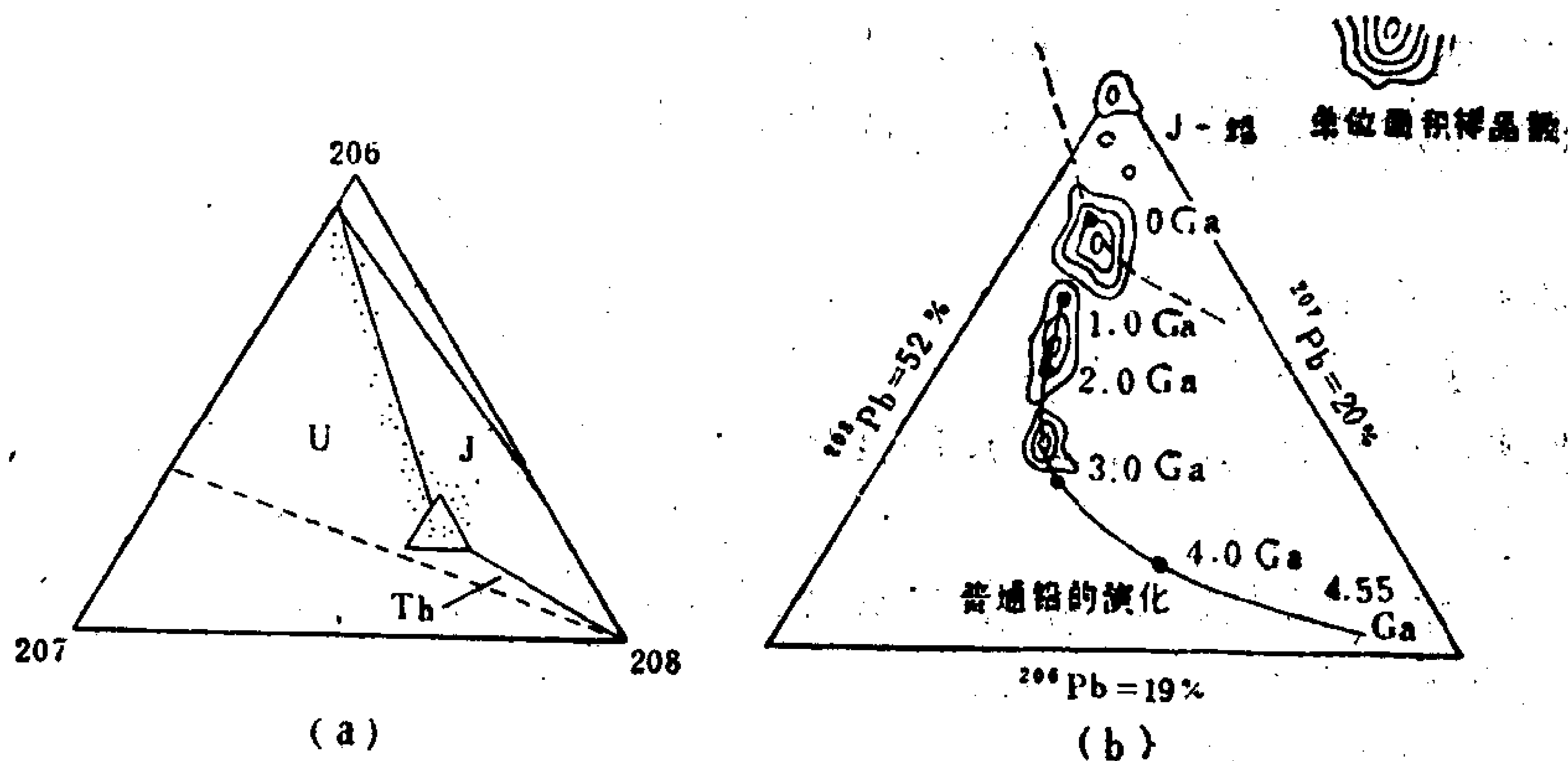


图 5.8　铅同位素组成的三角图解

（据Cannon，1961）

在岩浆熔体或岩石中，铅总是同相当数量的铀和钍共处一起。由于铀、钍衰变，^{206}Pb、^{207}Pb和^{208}Pb就不断积累起来，并与原来的铅相混合。在成矿时，方铅矿由岩浆及其派生物中析出，其中的铅就保持着成矿时岩浆中铅的那种同位素成分。因为在方铅矿中铀和钍的含量是微不足道的，所以方铅矿的铅同位素成分可以不变地保持至今。在大多数地区的岩浆中，铅与铀、钍的平均量比，大致接近它们之间克拉克值之比，在这种情况下，铅和铀、钍的量比是固定的，所以方铅矿中铅的同位素成分基本上为时间的函数。这种铅就是坎农所划分的普通铅。反之，如果在形成方铅矿的介质中，铀、钍具有异常高的含量，因而放射性成因的$^{206}Pb^*$、$^{207}Pb^*$和$^{208}Pb^*$也较正常情况下多得多，则从这种介质中析出的

方铅矿的铅同位素成分是以特别富放射性成因铅为特征，这种铅则为异常铅。因此异常铅的同位素成分并非时间的唯一函数，它不能真实地反映地质年代。

将图5.8中小三角形放大十倍。在放大普通铅的范围中，把单位面积中含有相同样品数者以等值线相联，便得出了普通铅的演化曲线（如图5.8(b)）。此曲线是扫帚状样品点分布区的二等分线。

演化曲线代表着45.5亿年前的一个体系，其中原始铅具有像Canyon Dinble陨石中陨硫铁那样的同位素成分，后来演化到今天地壳中所具有的Pb/U重量比为7.2，Th/U重量比大约为4。曲线上标出的年龄代表地壳体系中普通铅的标准年龄。在曲线的零端，样品点很密，这些都是古生代、新生代年龄的矿床中采来的铅；另一个密集点在15×10^8a附近，代表产在前寒武纪岩层中的矿床；第三个密集点在28.5×10^8a附近，代表更老的岩层中的矿床。由此可见，研究矿床中普通铅的同位素成分变化可以帮助人们了解矿床在地质历史的演化，普通铅的同位素成分是成矿物质的历史记录。

5.3.3 普通铅法年龄测定

产于不同时代地质体中的铅具有不同的同位素组成，尼尔提出这种差别是由方铅矿形成以前带入的铅和形成以后衰变产物铅叠加的结果；尼尔的思想是普通铅法计时的基础。

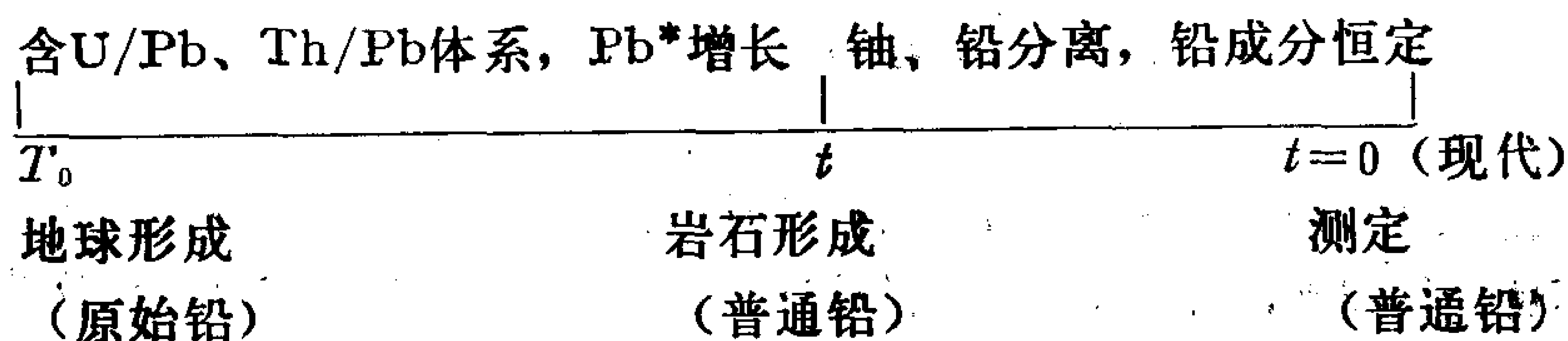
1．霍姆斯-侯特曼斯(Holmes-Houtermans)法　普通铅法也叫铅-铅法，理论依据是自地球形成开始铅同位素在某一具有特定U/Pb、Th/Pb比值的体系中演化。由于U、Th的衰变积累了^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb，到岩石形成保留了原体系中的铅同位素组成。由于铅（方铅矿）脱离了原U、Th体系；成岩后再没有新的铅加入，实测样品中Pb同位素组成记录着地球形成到成岩时期的历史。H-H单阶段普通铅模型可归结为以下铅-铅法假设：

1）地球形成的初期，铀、钍和铅的分布是全球均匀的。其后U/Pb比值出现区域性差异。

2）地球原始铅相对丰度等于a_0、b_0、c_0；由凯嫩铁陨石测得：$a_0={}^{206}Pb/{}^{204}Pb=9.307$，$b_0={}^{207}Pb/{}^{204}Pb=10.294$，$c_0={}^{208}Pb/{}^{204}Pb=29.476$，（据多伊，1973）。

3）地球物质铅同位素相对丰度的变化都是其演化体系中U、Th→Pb衰变叠加的结果。

4）铅矿物形成以后，铅同铀、钍分离，从此铅同位素组成保持恒定。单阶段演化模型示意如下：



霍姆斯-侯特曼斯根据单阶段演化模型推导出普通铅法年龄测定公式如下：

由$T_0\to t$期间Pb*的增长等于$T_0\to t=0$（现代）期间Pb*增长减去$t\to t=0$期间Pb*的增长量。据（5.15）和（5.21）式可列出以下方程式：

$$\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}=\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0+\frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_1T_0}-1)-\frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_1t}-1)$$

合并同类项： $$\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}=\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0+\frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_1 T_0}-e^{\lambda_1 t}) \tag{5.30}$$

同理： $$\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}=\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_0+\frac{^{235}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_2 T_0}-e^{\lambda_2 t}) \tag{5.31}$$

$$\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}=\left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_0+\frac{^{232}Th}{^{204}Pb}(e^{\lambda_3 T_0}-e^{\lambda_3 t}) \tag{5.32}$$

式中$\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}$、$\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}$、$\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}$为样品中实测Pb同位素比值，$\lambda_1$、$\lambda_2$、$\lambda_3$ 为^{238}U、^{235}U、^{232}Th的衰变常数，$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0=a_0=9.307$，$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_0=b_0=10.294$，$\left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_0=c_0=29.476$，为原始铅。$T_0=45.5$亿年，为地球年龄。

用（5.31）÷（5.30）式得：

$$\frac{\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}-b_0}{\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}-a_0}=\frac{1}{137.88}\cdot\frac{(e^{\lambda_2 T_0}-e^{\lambda_2 t})}{(e^{\lambda_1 T_0}-e^{\lambda_1 t})}=\Phi \tag{5.33}$$

上式为Holmes-Houtermans方程，或称铅-铅等时线方程。方程式（5.30）—（5.32）中的$^{238}U/^{204}Pb=\mu$，$^{235}U/^{204}Pb=\nu$，$^{232}Th/^{204}Pb=\omega$，表示铅所在的体系中 U/Pb、Th/Pb 比值换算到现代数值的地球化学指标。(5.31) ÷ (5.30) 式，则式中出现$\nu/\mu={}^{235}U/{}^{238}U=1/137.88$。

由式（5.33）可见，实测普通铅样品中$^{207}Pb/^{204}Pb$和$^{206}Pb/^{204}Pb$与地球原始铅的增长率之比值，是样品岩石形成年龄 t 的函数。根据样品中实测$^{207}Pb/^{204}Pb$ 和 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 比值，代入（5.33）式求Φ，查表求年龄 t，称为Φ值年龄。

2．普通铅理论增长曲线（5.33）式是一条直线方程，等号右侧的Φ 值为直线的斜率，与年龄 t 有关。当$t=0$（现代）Φ值最小，为地球年龄线，见图5.9。当 $t=T_0$，$\Phi=0$，即$^{207}Pb/^{204}Pb=b_0$，$^{206}Pb/^{204}Pb=a_0$，因此，式（5.33）为由 t 决定的斜率不同的一组通过原点为a_0、b_0的直线。Φ值年龄的优点在于Φ值只与^{207}Pb和^{206}Pb对 b_0 和a_0 的增长率有关，增长率的比值只是时间的函数，消去了μ 值，比其他普通铅法有更高的准确性。

如果单个考查$^{206}Pb/^{204}Pb$，$^{207}Pb/^{204}Pb$及 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 比值的演化，则由（5.30）—（5.32）式可知，除是 t 的函数外还与体系的μ、ν、ω，即铅所处的地球化学体系U、Th与Pb的地球化学丰度有关。显然体系中μ、ν、ω愈高（即 U/Pb，Th/Pb 比值高），单位时间内产出的Pb*愈多，则$^{206}Pb/^{204}Pb$ 比值增长快，给定μ值，设 $\mu=7$、8、9、10 等（相应$\nu=\mu/137.88$）代入方程式(5.30)、(5.31)和（5.32)，按给定 t 值可计算得一组曲线，称为普通铅单阶段理论增长曲线，如图5.9。

实际研究中应用H-H法求得年龄 t 后，代入(5.30)、(5.31)和（5.32）式便可求出μ、ν和ω值。这些参数反映铅矿物形成以前阶段演化环境的地球化学特征。μ和ω的地球化学意义可由U、Th、Pb的地球化学习性加以认识。斯塔西（Stacey）提出幔源$\mu=7$—8，壳源$\mu>9$，其间还有各种混合模型和多阶段模型，他还根据多阶段铅同位素演化理论推导出普通铅多阶段年龄和μ值、ω值计算公式。

因此，单阶段普通铅法的应用是有限度的，除异常铅和多阶段铅外，混合来源铅也会

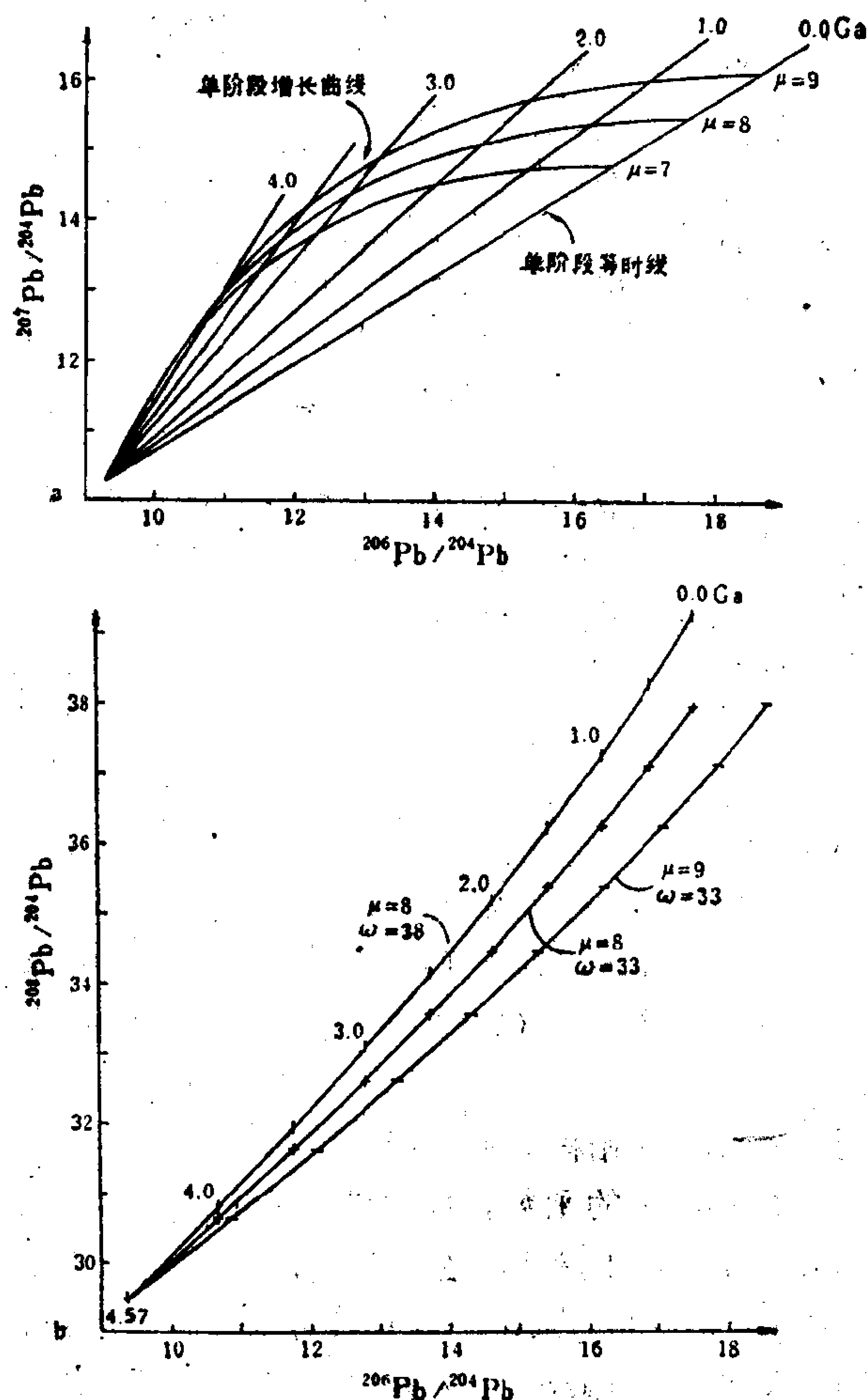


图 5.9 普通铅单阶段理论增长曲线[5,1]

给计算结果带来误差。应用中常用多种方法计算年龄相互比较，多尹(Doe)经实验证明，Φ值年龄与模式年龄相差<10%时结果是可用的，其年龄误差为±150Ma。

经与U-Th-Pb法比较，$<10\times10^8$a的样品，普通铅法年龄低于放射性法年龄；$>18\times10^8$a 的样品，普通铅法年龄高于放射性法年龄；10—20×10^8a 内普通铅法和 U-Th-Pb 法结果较吻合，其误差为±100Ma。5—10×10^8a 误差为−250Ma；20—30×10^8a 为+250Ma。

5.3.4 铅同位素在研究矿床成因方面的应用

1. 铅的成因与来源 铅同位素包含着大量的成矿作用信息。例如美国密西西比河谷型矿床的成因问题曾长期存在争议，自60年代开始研究铅同位素特征发现，该类矿床铅同位素属异常铅，多数为铀铅，经统计其 $^{206}Pb/^{204}Pb=20.08$—22.16，$^{208}Pb/^{204}Pb=39.96$—42.0。配合包体成分研究(Roelder, 1977) 和区域地球化学资料证明矿床属后生成因。成矿溶液为温度=100—150℃的卤水，与在下伏地层用钻探发现的富Cl、U 和金属的层间卤水成分相同。当这种溶液流经富金属的黑色页岩时淋取了其中的Pb、Zn(Long等，1982)，

经过构造裂隙搬运Pb、Zn与U共同沉淀于宾夕法尼亚统碳酸盐层中。

陈好寿（1983）综合我国 30 多个层控矿床的 300 多个铅同位素资料，划分为三种类型：

1）正常型：铅同位素组成变化不大（<1%），在矿床和矿区范围内均较稳定。如关门山、高板河、大西沟等矿，以及国外某些整合矿床属此类。

2）异常型：放射性成因铅特高，偏离铅同位素理论演化曲线。如湖北黄梅产于下二叠统栖霞灰岩中菱铁矿伴生的方铅矿：$^{206}Pb/^{204}Pb=19.83$ 和 20.32，$^{208}Pb/^{204}Pb=43.09$ 和43.23。美国密西西比河谷型铅锌矿属此类。

3）混合型：在一个矿床或矿体中铅同位素成分明显变化，可能属于两阶段或三阶段正常铅或正常—异常混合型产物。如泗顶厂、凡口、大宝山、青城子、白云鄂博，以及澳大利亚布罗肯希尔铅锌矿等。

铅同位素的成因类型的研究在以下几方面有助于对矿床成因的认识[5,7]：

1）成矿时代及来源物质年龄的测定：多数层控矿床属正常铅或含放射性产物低的正常铅，其所测得的模式年龄有地质意义，多数接近围岩的年龄，如高板河方铅矿的模式年龄为14×10^8a，白云鄂博为15—16×10^8a，均与含矿岩系年龄一致。有些矿床的模式年龄数据变差较大，其中最大的年龄应与地层年代一致；还有少数矿床其模式年龄大于围岩年龄，代表了矿床来源物质或基底的年龄，如辽宁关门山铅锌矿床成矿时代属震旦纪，有些Pb同位素的模式年龄为20×10^8a，与基底辽河群时代吻合。

2）矿床成因与物质来源问题：典型的正常铅多属幔源成矿，如火山岩型或火山-沉积型矿床，沉积弱改造型层控矿床也大多具正常铅组成。异常铅或混合型为沉积-强改造型层控铅锌矿床的特征，其中低μ值铅为下地壳及地幔源铅，属岛弧构造环境产物；高μ值为上地壳源成矿。我国层控矿床多为具不同μ值的混合铅。

3）成矿过程的研究：多来源多阶段成矿作用表现在铅同位素组成上的复杂变化和多种μ值，如青城子铅锌矿主矿体铅同位素成分比较一致，具正常铅特征，外围矿体变化较大；广东大宝山方铅矿和闪锌矿有不同的铅同位素成因，方铅矿Pb具有深源特征的低μ值，而闪锌矿具有较高的μ值，反映多来源的两阶段成矿。

4）与岩浆活动的关系：根据铅同位素成分还可以区分：岩浆来源铅同化混染地层铅；地层铅为主混入岩浆源Pb，以及由岩浆热躯动活化地层铅成矿等不同情况。

总之，铅同位素组成对成矿及找矿都有指示意义。

2．铅同位素演化与构造环境　实测资料证明，符合单阶段封闭体系的铅同位素演化的实例是不多的。地球历史中幔、壳之间广乏地物质交换，封闭的铅“储集层”是不存在的。因此，铅同位素的历史具有多来源，多阶段，在地质环境的动态旋迴中发展演化的特征。多伊等（Doe等，1979）把铅同位素的演化与板块构造体系联系起来，从而，赋予铅同位素组成以地质构造环境意义[5,14]。多伊模型认为，地球从距今4.00Ga开始分异出初期具硅铝质成分的地壳。大约每隔0.4Ga发生一次大规模的全球性构造岩浆活动，至今共11次。每一次造山运动活化一份地幔物质进入地壳；同时，已经形成的地壳也以一定的比例通过板块俯冲、下沉、剥蚀沉积、褶皱运动等进入造山带区使各种构造体系的物质混合。多尹等假设早期运动地幔物质大量卷入，向后逐渐减弱。设第一期4.0Ga时有被认为深度为500km的地幔物质的1/2卷入；3.6Ga时为1/4，以后逐次为1/8、1/16、1/32、……。同样，每次造山运动中前次形成的地壳按一定比例加入造山运动。根据以上模型，多尹等模拟了地球岩石圈的构造动力学演化历史，并分上部

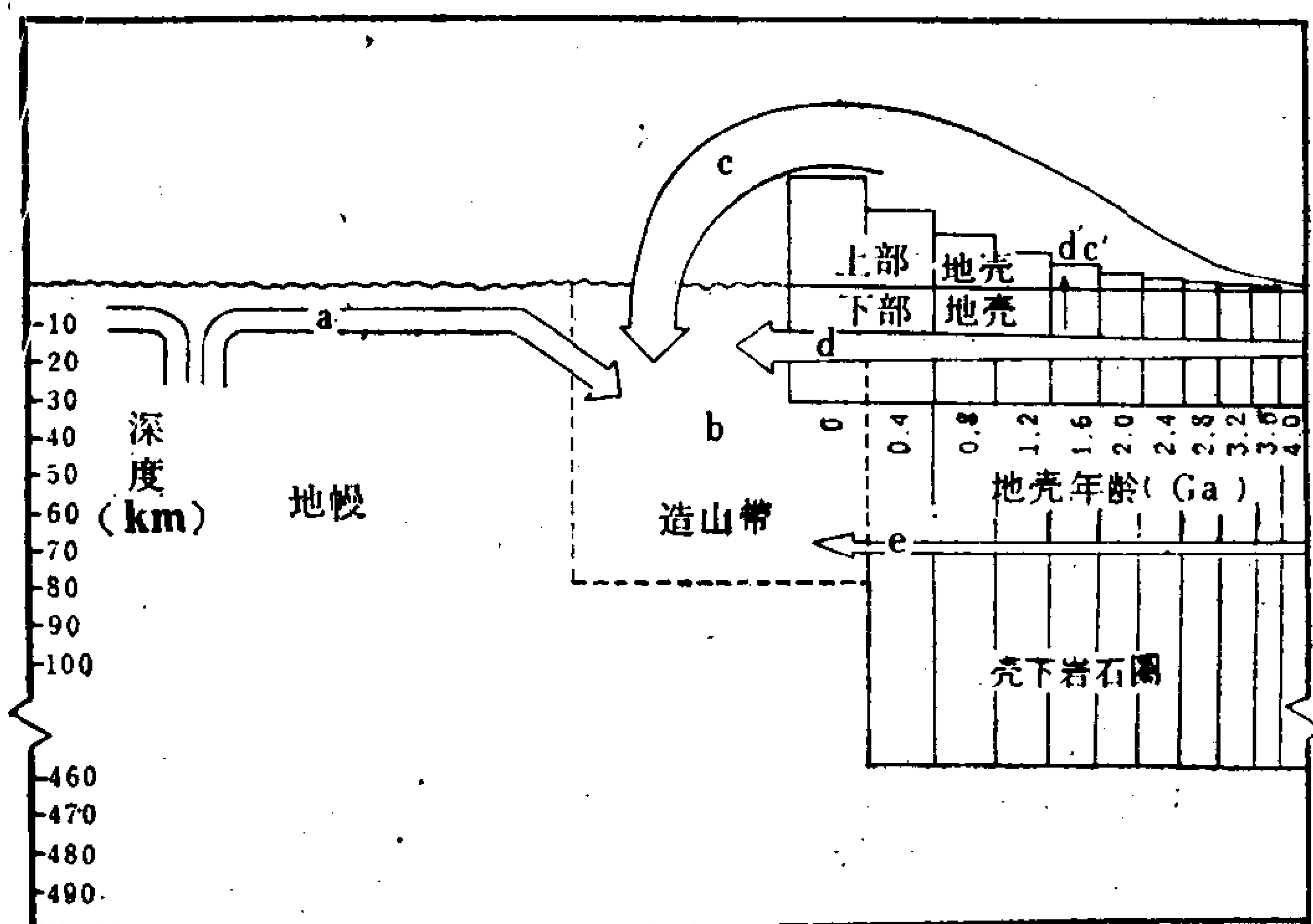


图 5.10 表示地幔、上部地壳和下部地壳分配的地球储集层的最终结构[5.14]

a. 海洋地幔和洋壳；b. 造山带；c. 参加造山带的上部大陆地壳；d. 参加造山带的下部大陆地壳。虚线框为最后一次造山运动（0.0Ga）形成的造山带及其物源

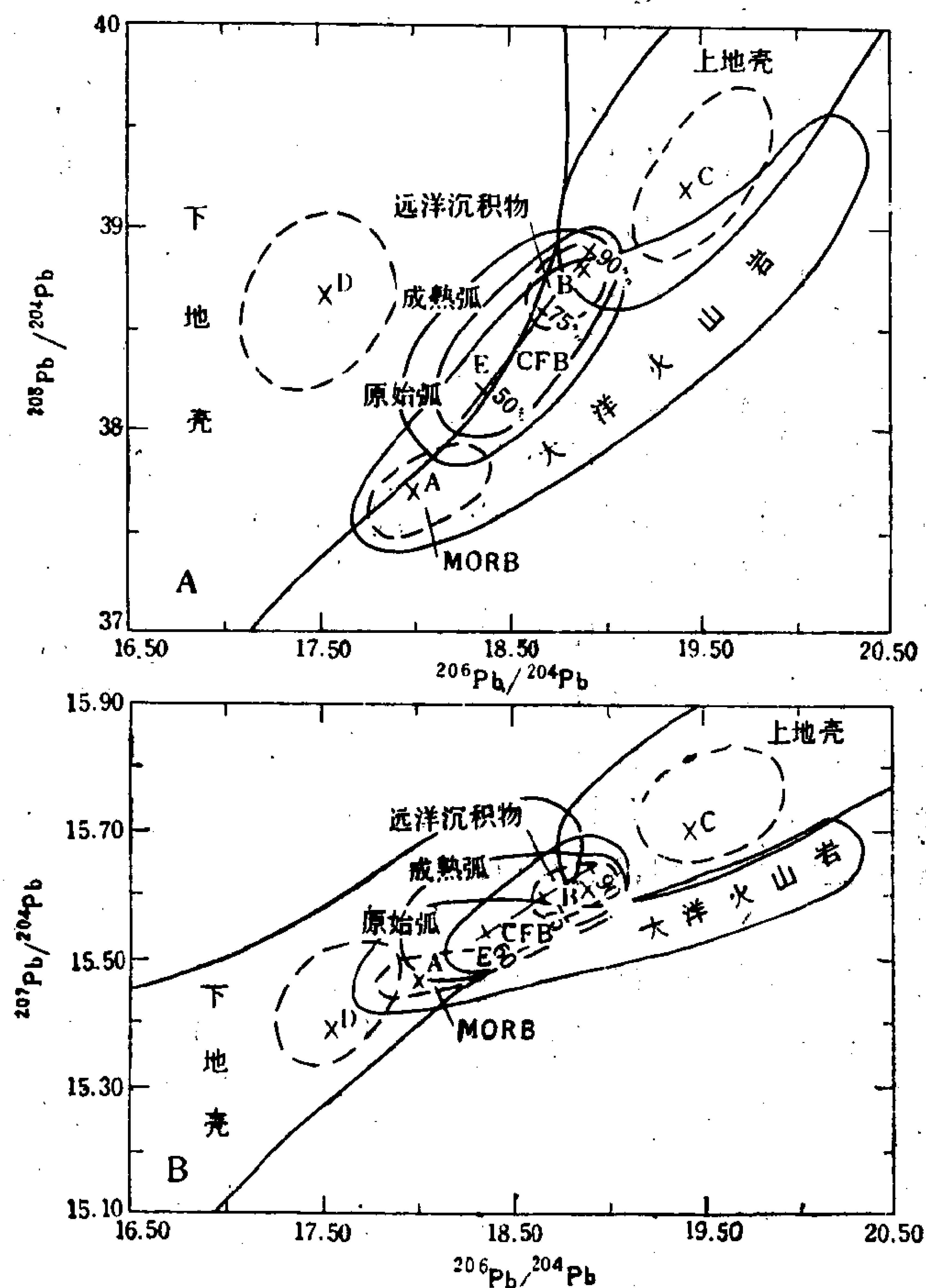


图 5.11(a) 按地球演化的动力学模型计算的铅同位素变异曲线及已知构造环境样品投点分区图

说明见图5.11(b)，(据Zartman，1984)

演化曲线只截取显生宙段、线上标注为最后数期造山运动的时代，a. 地幔；b. 造山带；c. 上部地壳；d. 下部地壳；c′、d′见正文

大陆地壳与下部大陆地壳的增长速率，分别计算了各构造层的质量及不同时代形成的地壳的分布面积，其结果与现代地壳总面貌比较接近，如图5.10。

由此，多尹等将各构造层作为铅同位素的储集层分成六种构造环境：

a. 地幔；b. 造山带；c. 上部大陆地壳；c′. 年龄为1.6Ga的重新活化的上部地壳；d. 下部大陆地壳；d′. 年龄为1.6Ga的重新活化的下部地壳。

根据a、b、c、d四个主体构造环境的总质量，及其中Pb、U、Th同位素的丰度，按照上述构造演化模型计算了各构造储集层中不同时代产物铅同位素理论曲线及μ和ω值的演化历史，并以图5.11及表5.5表示。将美国地质调查所储存在铅同位素数据库（LIDB）中的取自世界各地的52个岩石和矿床的矿石样品数据在图上投点，并根据各样品的已知构造环境圈片。由图5.11可见，产于相同构造环境的样品，其铅同位素成分投点清楚地汇集于相应的分区，与理论计算曲线吻合较好。

表 5.5(a) 最后一次造山运动各储集层铅同位素组成[5.14]

环境	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$	$^{238}U/^{204}Pb$	$^{232}Th/^{238}U$
a. 地幔	18.10	15.42	37.70	8.92	3.57
b. 造山带	18.86	15.62	38.83	10.87	3.64
c.参加造山带的上部地壳	19.33	15.73	39.08	12.24	3.42
d.参加造山带的下部地壳	17.27	15.29	38.57	5.89	5.98

铅同位素成分演化的构造环境可分为三个基本体系：地幔-大洋火山岩；上部大陆地壳-非克拉通化地壳；和下部大陆地壳-克拉通化地壳。多尹等的模型把地壳划分为上、下二层是有意义的，其主要特征在于下部地壳环境富Th贫U。代表混合来源Pb的构造环境为造山带-岛弧和大陆弧。其Pb同位素组成具有基本储集层a、c、d相交界的位置。多尹等的模型为研究矿床和岩石的成因，物质来源及铅同位素演化的构造环境提供了有地质基础依据的定量分析途径。

札特曼（Zartman, 1984）发展了多伊的理论，把锶、钕同位素资料引入综合计算，从而使研究区域构造演化历史的同位素体系更加完整，称为发展的“铅构造”模型。札特曼模型与多伊模型相比又有所改进；每次造山运动中，幔、壳提供物质的比份更加合理（计算结果的Pb同位素比值只有微小的差异），同时考虑到地幔的一部分经过造山运动物质的分异和改造化学成分也有些变化，构成一个新的构造环境称为壳下岩石圈。根据札特曼模型计算的最后一次（0.4Ga）造山运动形成的各构造层中Sr、Nd同位素组成指标列于表5.5(b)中，图5.11(b)为Sr，Nd同位素图。札特曼引用美国威斯康星和伊利诺斯的上密西西比河谷型Pb-Zn矿，日本Kuroko块状硫化物矿床等七个有代表性成因和构造环境的矿床资料进行检验计算，结果与理论比值和图解吻合一致。应用Pb、Sr、Nd等重稳定同位素演化模型研究成岩成矿的构

表 5.5(b) 最后一次造山运动各构造层Sr、Nd同位素组成[5.20]

同位素比值 \ 构造层	地幔	壳下岩石圈	下地壳	上地壳	造山带
$^{87}Sr/^{86}Sr$	0.7028	0.7041	0.7060	0.714	0.7067
$^{87}Rb/^{86}Sr$	0.026	0.074	0.110	0.615	0.212
$^{143}Nd/^{144}Nd$	0.51314	0.51279	0.51211	0.51227	0.51262
$^{147}Sm/^{144}Nd$	0.299	0.198	0.152	0.146	0.182

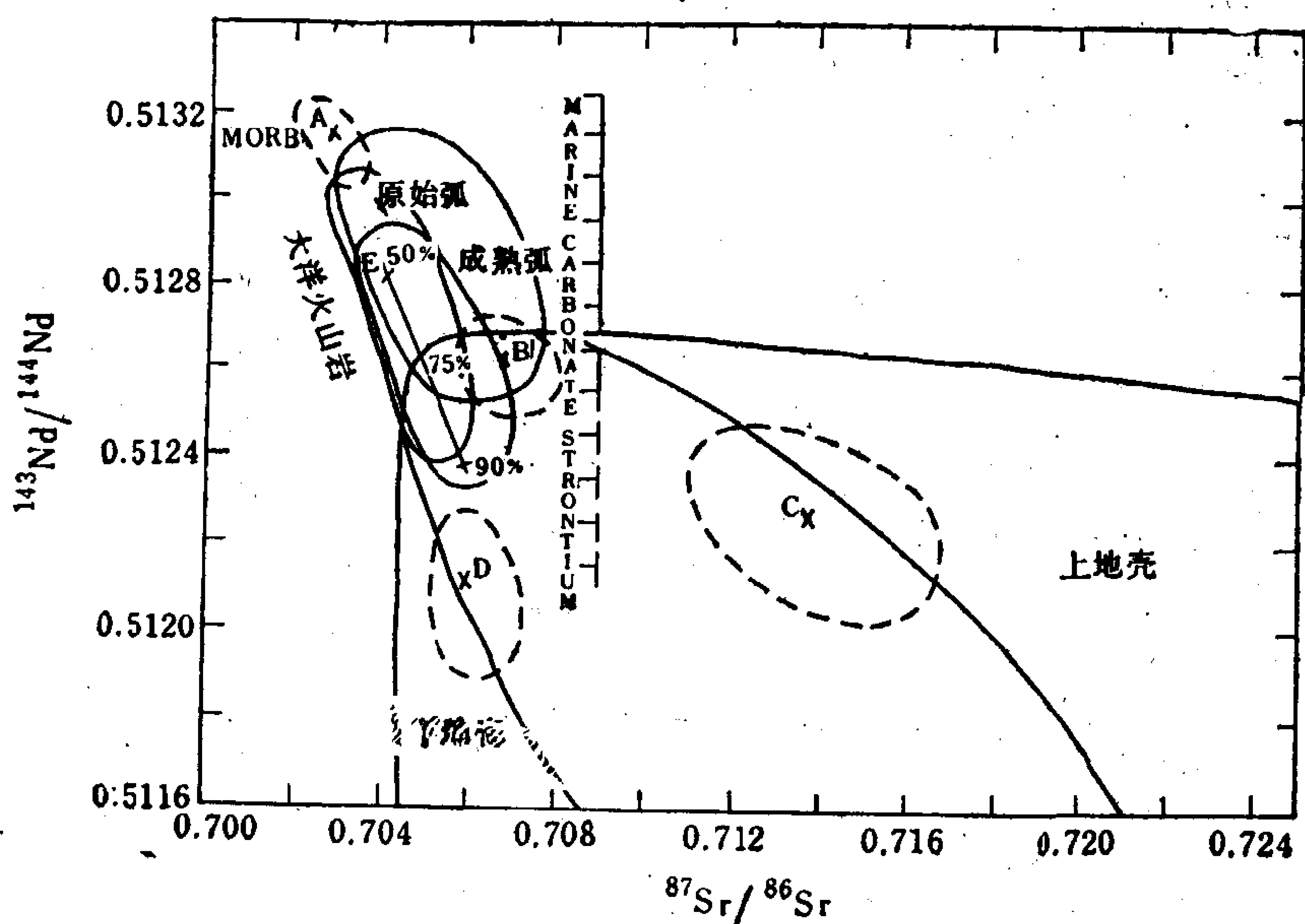


图 5.11(b) 用于确定（现代）构造环境的Sr-Nd同位素综合图

（据 Zartman, 1984）

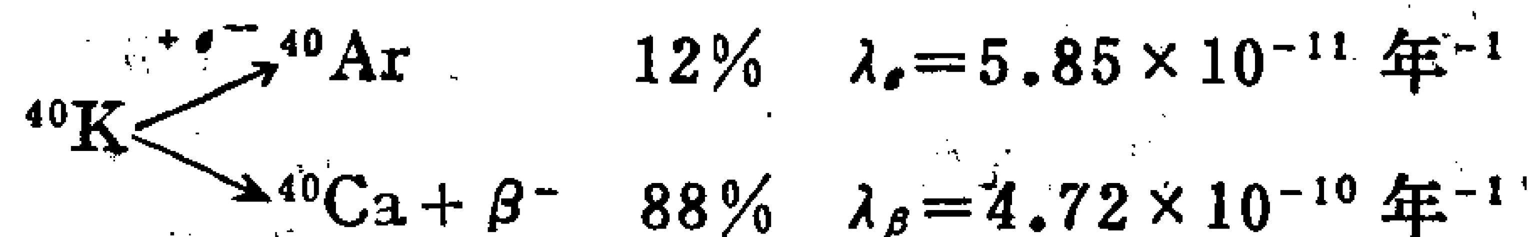
X代表按理论模型计算的各构造层同位素比值。实线包括已知产状样品的80%数据点，粗短划线一包含平均值以上的点；MORB大洋中脊玄武岩；CFB-大陆溢流玄武岩。

造环境有广阔的前景。

5.4 钾-氩法及其它地质计时方法

5.4.1 钾-氩法

1. K-Ar法基本原理　钾是常量元素，自然界形成60多种钾矿物和众多的含钾矿物，有利于钾—氩法的广泛应用。钾有三种同位素^{39}K—93.08%，^{40}K—0.0119%，^{41}K—6.91%。其中^{40}K是放射性的，通过β和电子捕获两种方式衰变，其反应式如下：



$$^{40}K \begin{cases} \xrightarrow{+e^-} {}^{40}Ar \quad 12\% \quad \lambda_e = 5.85\times10^{-11}\text{年}^{-1} \\ \longrightarrow {}^{40}Ca+\beta^- \quad 88\% \quad \lambda_\beta = 4.72\times10^{-10}\text{年}^{-1} \end{cases}$$

总衰变常数：$\lambda=\lambda_e+\lambda_\beta=5.305\times10^{-10}$年$^{-1}$。因此，$^{40}K$的衰变是一种分支衰变反应，$^{40}K$的12%原子通过电子捕获变成$^{40}Ar$，88%变为$^{40}Ca$。由于钙是常量元素，$^{40}Ca$又是其丰度最高的同位素（96.94%），放射成因的$^{40}Ca^*$不能引起Ca同位素丰度的可以辨认的变异，因此，K→Ca反应至今未应用到同位素计时方法中。

K→Ar衰变公式为：$^{40}Ar^*=\frac{\lambda_e}{\lambda}{}^{40}K(e^{\lambda t}-1)$

式中只考虑衰变成$^{40}Ar^*$的那一部分^{40}K，因此乘以系数λ_e/λ。由此有：

$$t=\frac{1}{\lambda}\ln\left[\frac{^{40}Ar^*}{^{40}K}\left(\frac{\lambda}{\lambda_e}\right)+1\right] \tag{5.34}$$

初期的K-Ar法认为，样品中不含大气Ar，(初始^{40}Ar)，而直接测定样品中的^{40}Ar浓度（以体积或ppm形式给出），并用常规化学方法测定样品中的K%（$^{40}K=K\%\times0.000119$），代入上式求年龄，称为体积法。体积法精度低，需要样品（单矿物）量大，目前已不多使用。

稀释法 稀释法是通过改进测试技术以提高分析精度，解决年青地质样品中低含量Ar的测定，减少分选单矿物的工作量。质谱仪分析同位素比值如：$^{36}Ar/^{38}Ar$，$^{40}Ar/^{38}Ar$容易达到较高的精度和灵敏度。根据这一原理加入"内标"的方法使样品稀释，即在样品中加入已知量，已知同位素组成的稀释剂-内标，然后通过测定样品中同位素比值，经过计算求出^{40}Ar含量。作为内标的同位素常采用^{38}Ar或^{36}Ar。测定结果根据专用公式计算年龄。

应用稀释技术，钾-氩法可以扩大适用于从前寒武到第四纪的各种年龄的地质样品，分选测试样量缩减到$n\times10mg$。目前K-Ar法的主要发展趋势是用于测定较年青年龄的地质样品。

2. 钾-氩法的应用和试样矿物的选择应　用K-Ar法常遇到的误差有二种：一是$^{40}Ar^{*}$的丢失，造成测定结果偏低；二是样品中混入了大气或其他成因的^{40}Ar，使测得年龄偏老。后者目前已制定钾-氩全岩等时线法以及$^{40}Ar/^{39}Ar$逐级加热法排除过剩^{40}Ar的干扰。

$^{40}Ar^{*}$的丢失则是更常遇到的问题。衰变产物气相^{40}Ar，因不与矿物晶格成键而扩散损失，如遇高温事件更难以保存。所以K-Ar年龄代表的是岩石最后一次冷却到氩的扩散丢失不明显的温度以来所经历的时间。区域变质、接触变质、热液活动，常温常压下的扩散以及动力变质、机械破碎等作用都能导致^{40}Ar的散失。实验证明，各种矿物有不同的保持^{40}Ar的能力。图5.12为哈特在爱达荷前寒武纪变质岩区接触变质剖面中采集不同矿物测得的K-Ar年龄结果。该变质岩系变质年龄为1350—1400Ga。由图可见：热事件使矿物中^{40}Ar明显损失，年龄偏低，距接触带愈近丢失愈严重。各种矿物表现了不同的保持Ar的能力，其中角闪石保持能力最强，长石最差。因此，角闪石是最佳采样对象，采样远离接触带（>1km）是必要的。有资料报导，角闪石中的Ar可以耐800℃高温不致丢失，而白云母、黑云母为600℃，长石为400℃，称为有效封闭温度。

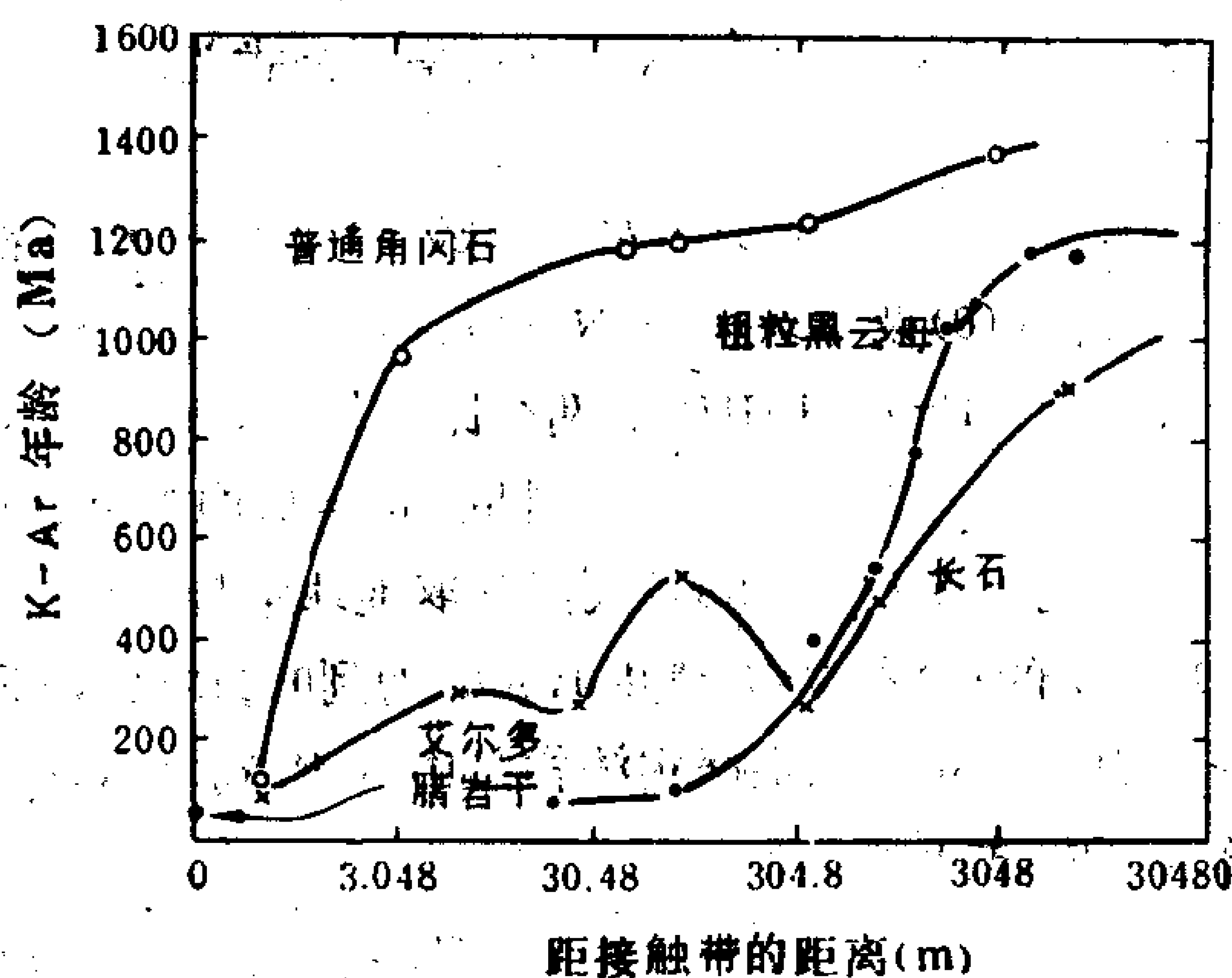


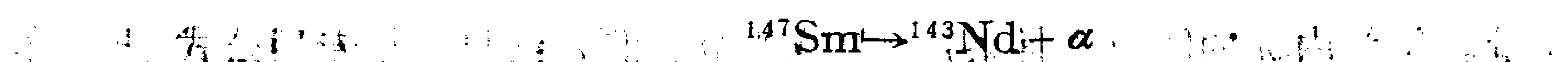
图 5.12 爱达荷—斯普林组变质岩由岩体侵入接触变质带向外矿物K-Ar年龄变化曲线
（据Hart，1964）

单矿物钾-氩法适用于具有显晶结构的岩浆岩和变质岩，特别是年青的火山岩。对于有复杂历史的变质岩钾-氩年龄代表最后一次变质作用的时间。沉积岩除可以分选出海绿石或钾盐等单矿物外基本不适用。可选用的单矿物有：角闪石、辉石、白云母、黑云母、海绿石。伟晶岩中的长石类、似长石、绿柱石、电气石、堇青石等也可以选用，但一些实例证明这类矿物中常含有过剩的Ar。

5.4.2 钐-钕法

1. 原理和公式 钐-钕法是七十年代制定投入使用的新方法。Sm、Nd同为稀土元素，化学性质几乎相同，子体保存性好。因此，经历后期叠加作用，如区域变质、热液蚀变，以及风化等作用表现出相同的迁移性质，可以设想，子体与母体同位素比值保持稳定，其年龄结果精度高，能代表成岩年龄。

Sm和Nd都有多种同位素，其中^{147}Sm(15.07%)为放射性同位素，通过α衰变为^{143}Nd，其相对丰度为12.20%；^{144}Nd(23.87%)为作比值基础的稳定同位素。^{147}Sm的衰变反应式如下：



$$^{147}Sm \rightarrow {}^{143}Nd + \alpha$$

应用液体闪耀记数法测得^{147}Sm的衰变常数为：

$$\lambda = 6.54 \times 10^{-12}年^{-1}，\tau = 1.060 \pm 0.008 \times 10^{11}年。$$

λ_{Sm}为已知地质计时反应中衰变速率最低的，因此钐-钕法较适合于测定古老变质岩的年龄，以及陨石，月岩等物质的年龄。钐-钕等时线法和铷-锶等时线法一样对测定古老岩石和宇宙物质的年龄及探讨地球化学演化有极重要意义。钐-钕法等时线公式如下：

$$\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{\Sigma} = \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{0} + \frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}(e^{\lambda t} - 1) \quad (5.35)$$

据(5.35)式可在欲测地质体中采集五个以上成因相同的样品，测定其$(^{143}Nd/^{144}Nd)_{\Sigma}$及$^{147}Sm/^{144}Nd$值，作图求等时线，并计算年龄；取样、作图及计算方法与铷-锶法同。

2. 钕同位素地球化学 取自大洋玄武岩样品测定结果表明，地球的Sm/Nd平均值与球粒陨石的Sm/Nd平均值相近，因此假定未发生分异作用的原始地幔岩浆库是一个具有球粒陨石Sm/Nd比的均一岩浆库(CHUR)，其中$^{143}Nd/^{144}Nd$增长公式为：

$$I^{Nd}_{CHUR}(t) = I^{Nd}_{CHUR}(0) - (^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{CHUR}(e^{\lambda t} - 1) \quad (5.36)$$

式中 $I^{Nd}_{CHUR}(t)$为CHUR在t时的$^{143}Nd/^{144}Nd$值—初始值；

$I^{Nd}_{CHUR}(0)$及$(^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{CHUR}$为现代($t=0$)时的CHUR所具有的$^{143}Nd/^{144}Nd$和$^{147}Sm/^{144}Nd$值。

现代($t=0$) CHUR的两个比值据Juvinas[5.6]测定无球粒陨石结果给出的数据为：

$$I^{Nd}_{CHUR}(0) = 0.512638；(^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{CHUR} = 0.1967。$$

以此值代入(5.36)式，并取地球年龄($t=T$)计算得$I^{Nd}_{CHUR}(T) = 0.5068$。即地球从形成开始，其CHUR中的$^{143}Nd/^{144}Nd$值由0.5068增到0.512638，只增加了1.17%。

由(5.36)式根据实测样品中$(^{143}Nd/^{144}Nd)_m$及$(^{147}Sm/^{144}Nd)_m$值，按下式计算岩石的模式年龄，称为Nd模式年龄：

$$T^{Nd}_{CHUR} = \frac{1}{\lambda}\ln\left[1 + \frac{I^{Nd}_{CHUR}(0) - (^{143}Nd/^{144}Nd)_m}{(^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{CHUR} - (^{147}Sm/^{144}Nd)_m}\right] \quad (5.37)$$

式中T代表Nd同位素自地幔分离出来的时间，因此可以看成大陆地壳的形成年龄。一些实测结果表明，同一样品的Nd模式年龄常常大于其Rb-Sr法和U-Th-Pb法年龄。从Sm、Nd两元素化学性质相近这一特征推断Nd模式年龄代表地壳物质由地幔分出的时间，而Rb-Sr和U-Pb年龄反映地壳内部物质分异转化作用发生的年龄。

Nd同位素地球化学提供了地幔地球化学特征的信息。如地幔的不均匀性，瓦萨布尔格(Wasserburg, 1979)等提出由于地壳物质的分出而形成地幔的不均匀性的模型。在Nd同位素特征上：$(^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{CHUR} > 0.1967$，称轻稀土元素亏损型地幔，其中$^{143}Nd/^{144}Nd$比值增长快，$I^{Nd}_{CHUR}(0) > 0.5126$；$(^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{CHUR} < 0.1967$，称为轻稀土元素富集型地幔，其中$^{143}Nd/^{144}Nd$增长慢，$I^{Nd}_{CHUR}(0) < 0.5126$。为了区分体系$^{143}Nd/^{144}Nd$的差别及变化使用差值指标$\epsilon^{Nd}_{CHUR}$(据洛戈麦，Lugmair，1974)：

$$\epsilon^{Nd}_{CHUR}(0)=\left[\frac{(^{143}Nd/^{144}Nd)_m}{I^{Nd}_{CHUR}(0)}-1\right]\times 10^4 \qquad (5.38)$$

$$\epsilon^{Nd}_{CHUR}(t)=\left[\frac{I^{Nd}_m(t)}{I^{Nd}_{CHUR}(t)}-1\right]\times 10^4 \qquad (5.39)$$

式中$\epsilon^{Nd}_{CHUR}(0)$代表样品的现代的Nd同位素比值与原始均一地幔的差值，$\epsilon^{Nd}_{CHUR}(t)$代表初始值的差值，简写为$\epsilon_{Nd}(0)$和ϵ_{Nd}。

由（5.36）和（5.39）式可见，在CHUR中$^{143}Nd/^{144}Nd$值随时间演化呈一直线变化，即$\epsilon_{Nd}(t)$为一直线；而亏损Nd地幔随时间演化ϵ_{Nd}为一曲线，其中$\epsilon_{Nd}(t)=0—+10$。同时地壳为富轻稀土体系，ϵ_{Nd}随时间演化为一曲线，$\epsilon_{Nd}(t)=0—-10$。因此产于不同构造环境的年青火山岩ϵ_{Nd}指标为：

大洋中脊拉斑玄武岩：$\epsilon_{Nd}=+10—+16$，现代大洋地幔是轻稀土亏损型；

岛弧及岛屿玄武岩：$\epsilon_{Nd}=+6$，为幔壳混合源；

大陆高原玄武岩：$\epsilon_{Nd}<0(0—-10)$，壳源。

5.4.3 ^{14}C法（放射性碳法）

碳有三种同位素：^{12}C:98.89%，^{13}C:1.108%，^{14}C:～1.2×10^{-10}%。^{14}C为短寿命的自然放射性同位素，其半衰期为$\tau=5370\pm40a$（Godwin, 1962），$\lambda=1.209\times10^{-4}$年$^{-1}$。地球形成初期存在的$^{14}C$早已衰变殆尽，目前自然界存在的$^{14}C$是次生的。1933年蒙哥马利第一次提出宇宙射线与大气中的^{14}N反应生成^{14}C的可能，其中特别是宇宙射线中的慢中子与^{14}N之间的核反应：



$$^1_0n+^{14}_7N\rightarrow^{14}_6C+^1_1H$$

在形成^{14}C的同时还生成一个质子。^{14}C在大气中通过氧化作用或同位素交换反应进入CO_2，大气、水圈、生物体及岩石中，都含有一定量的^{14}C。另一方面^{14}C通过β衰变消耗，二者保持某种平衡。生物体生活期间，因与环境物质交换，体内保持平衡的^{14}C量。当生物死亡以后，停止了补给^{14}C，因衰变作用，其中^{14}C含量则是时间的函数。利比最早制定了^{14}C法测定年龄的方案。衰变反应式为：$^{14}_6C\rightarrow^{14}_7N+\beta^-$据5.15式有：$^{14}N^*={}^{14}C\cdot(e^{\lambda t}-1)$通过测定样品的放射性，可按式：$A=A_0e^{-\lambda t}$求$t$，式中$A$为测得样品中的放射性（以每分钟每克碳衰变次数为单位，dpm/g），A_0为样品动、植物活着时的放射性，$A_0=13.56\pm0.07$dpm/g。则有：

$$t=-\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{A}{A_0}\right)$$

$$t=-19.035\times10^3\log\left(\frac{A}{A_0}\right)a$$

比利假设A_0可近似看作为常数，认为在过去的70000a中宇宙射线的强度未发生明显的变化，而且A_0对各种生物体都假设是相同的。比利的方法已为探讨60000a以内的生物成因碳酸盐、冰川阶地、海岸变迁、考古、古人类学、古气候学等提供了足够精度的年龄数据。

近期的研究已经证明，由于地球磁场的改变，宇宙射线通量的变化，以及碳同位素分馏效应的影响等因素，^{14}C法所测得的年龄需要进行校正。已推导出多种校正公式以提高^{14}C法的测定精度。[5.1]

5.4.4 同位素年代学的地质意义

1. 地质年代表　同位素地球化学给地质科学提供了精确的全球统一的地质年代表，

表 5.6 同位素地质年代表

地质时代			伦敦地质学会（1964）	苏联年龄测定委员会（1964）	国际地质年代学委员会推荐（1967）	据李四光教授遗著（1969）
新生代 K_z	第四纪	QP	1.5—2	1.5—2	1.5±0.5	2或3
	第三纪	N_2	7	12±1	9±3	12
		N_1	26	26±1	25±2	25
		E_3	37—38	37±2	37±2	40
		E_2E	53—54	60±2	58±4	60
		E_1	65	67±3	67±3	70
中生代 M_z	白垩纪	K_2	100	137±5	137±5	135
		K_1	136			
	侏罗纪	J_3	162			
		J_2	172	195±5	195±5	180
		J_1	190—195			
	三叠纪	T_3	205			
		T_2	215	204±10	230±10	225
		T_1	225			
古生代 P_z	二叠纪	P_2	240	285±10	285±10	270
		P_1	280			
	石炭纪	C_2	325	340—360	350±10	350
		C_1	345			
	泥盆纪	D_3	359			
		D_2	370	410±10	450±10	400
		D_1	395			
	志留纪		430—440	440±10	440±15	440
	奥陶纪	O_2	445	500±20	500±15	500
		O_1	500			
	寒武纪	$∈_3$	515			
		$∈_2$	540	≥570	570±15	600
		$∈_1$	570			
备注	表中数字均代表时代下限，同位素年龄以百万年为单位					

使生物地层学定量化；为解决前寒武地质时代划分及对比提供了依据。表5.6中列出了1959年以来国际上公布的有代表性的年代表。1967年国际地质年代学委员会已给出推荐的年代表。对比表5.6可以看出，基于不同地区资料所给出的结果有惊人的相近性，这说明地质历史上的重大事件在全球是接近同期的。但同时还可以看到，由于地球物质和能量的不均匀性，各地区地质作用发生的时间和强度又存在某些着异。同位素地质年代学给出的绝对时间座标，可以清楚地比较出这种区域不均衡性。

近年来，前寒武地质研究取得了卓著成果，在世界各大洲确定了多处$35—38\times10^8$a的古老地核。迄今报导的地球上最古老的岩石为西格陵兰戈德札布地区的阿米左克片麻岩和

表 5.7 世界前寒武纪分区同位素地质年表①

中国 范嗣昆等，1986	苏联，乌克兰 Shcherbak，1984	明尼苏达 Goldich，1975	加拿大 Stakwell，1985	中非地盾 Goodwin，1985
古生：峡东群	文德群	温德米尔群	元古宙A：哈德伦代	元古宙A：哈德伦代
元古宙 —700—	—680—		阿蒙德逊群	加丹加群
晚元古代　震旦系：南坨层，五行山群	里菲系：卡拉套群	—750—850—	（格伦维尔运动）	（基巴兰运动）
—850—		伯尔特：密索尼群上部		
青白口群				
—1100—	—1100—	—1100—	—1100—	—1100—
蓟县群	尤尔马金群	晚前寒武系：（基维诺运动）密索尼群下部	元古宙B：赫里克代	元古宙B：赫里克代
			克文诺群	基巴利群
—1400—	—1400—	—1450—	格林维尔群	布拉廷系
中元古代：南口群	布尔江群	（彭诺肯运动）	（哈德逊运动）	（埃布尔尼运动）
—1700—	—1650—	—1750—		
长城群	Pt_2：克里沃依群 卡累利群	中前寒武系	—1800—	—1800—
—2000—	—2000—		元古宙C：阿非布代	元古宙C：阿非布代
早元古代：朱杖子群	Pt_1：基洛夫格		安尼米克群	鲁基兹群
～2200	勒杂岩		沃拉斯屯群	乌班达群
平型关花岗岩 五台群 2500～			（基诺兰运动）	（卡赛运动）
—2560—		（阿尔戈曼运动）	—2600—	—2600—
太古宙　晚太古代：阜平群 迁西群	—2600—	—2650—	太古宙D：晚太古代	太古宙D：晚太古代
—2800—	Ar_2：康卡霍夫群	早前寒武系：蒙特维多片麻岩	基未斯克群	卡维隆群
鞍山花岗岩 鞍山群 3100～	德涅泊杂岩		阿伯特群	下基巴利群
—3200—	—3200—		—3200—	—3200—
早太古代：? 3400～	Ar_1：阿乌利群		早太古代	早太古代
—3500—			摩尔东群	戛干群
原始地壳			—3600—	—3600—
	—3700—	—3700—	（摩尔东运动）	（玻姆运动）

① 根据不同作者汇编，各区划分命名均不统一，年龄单位Ma。

伊苏阿片麻岩，Rb-Sr等时线年龄为3740Ma(Moorbath, 1972)，铅同位素年龄为3670Ma。与其相近的还有：美国明尼苏达3700Ma(1975)；苏联乌克兰：3680Ma (U-Pb法)；中国的迁西群：3670Ma，(1978)（尚有争议）等。这一批古老岩石代表地球上最早形成的地壳。为我们认识地球存在初期历史提供了宝贵的信息。主要根据Pb-Pb法和Rb—Sr法测

算的地球的年龄为：$4.55\pm0.07\times10^9a$（Patterson，1956）；陨石年龄：$4.48-4.70\times10^9a$。

前寒武地层的划分、构造运动的对比也获得了一批资料。表5.7中汇集了世界主要古老岩系的同位素年龄资料及分区地质年表，尽管还存在许多问题，由表可见1100、~1700、2600、3200、3700Ma的几个大的构造事件可能是全球性的。

2. 在解决复杂地质作用问题中的应用现代同位素年代学不单限于测定地质体的年龄·充分应用同位素信息有可能追溯复杂地质过程的多期历史，以致推测成岩成矿以前阶段的演化。这对研究前寒武纪地质构造史、地球形成初期的物质演化，以及研究陨石、月岩、星体演化等具有独到的意义。应用方面概括如下：

1）采集变质矿物（变晶）诸如角闪石、辉石、云母类等测定的K-Ar年龄，以及Rb-Sr模式年龄代表最后一期变质作用。

2）经多期变质或热液叠加的地质体，应采用各期代表性矿物的U-Pb法年龄，Rb-Sr法模式年龄，Rb-Sr单矿物等时线年龄来反映多期变质或热液作用年代。

3）锆石不一致年龄法，求等时线，其与理论谐和曲线的下交点为主期变质作用年龄，上交点为成岩年龄。

4）中、浅变质岩的Rb-Sr法全岩等时年龄，残余斑晶矿物的U-Pb年龄，Rb-Sr单矿物模式年龄、Sm-Nd法等时线年龄代表岩石的成岩年龄。

5）化学沉积岩的单矿物（海绿石、粘土矿物、钾盐矿物）K-Ar年龄和泥质岩中粘土成分等时年龄，代表其沉积和成岩时期年龄。沉积岩系中的火山熔岩层K-Ar、U-Pb年龄，以及凝灰岩层中Rb-Sr等时年龄均代表沉积岩系的年龄。砂岩中碎榍锆石等矿物的U-Pb年龄可追索物源区及其源岩时代。

6）根据普通铅法μ值、$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$值，以及$(^{143}Nd/^{144}Nd)_0$值可以推测成岩、成矿以前一阶段的演化特征，应用普通铅同位素多尹等的模型可以追溯区域地质构造的概略发展历史。

7）应用钐-钕等时线法、Sm-Nd模式年龄及Nd同位素资料可以研究地幔的性质，地壳形成的年龄，以及火山岩产出的构造环境。

5.5 氢、氧同位素地球化学

氢、氧属分布最广的元素，是造岩元素又构成挥发相。在成岩、成矿和控制地质环境方面起重要作用。H、O原子序数低，同位素质量比差（$\Delta A/A$）大，H:O相差100%，$^{16}O:^{18}O$相差12.5%，在自然条件下发生最大程度的同位素分馏，因此又是灵敏度高的同位素示踪剂。

5.5.1 自然氢、氧同位素分馏的控制反应

轻稳定同位素的分馏反应具可逆性和平衡性，因此是一种物理机制和化学机制综合效应的结果。这一特性的地球化学意义是在某些地质作用中同位素发生明显的分馏，而在另一些过程中分馏不显著，这就使同位素丰度的变化成为良好的示踪剂。轻稳定同位素分馏强度是环境物理化学条件的函数，因此具有定量估计作用性质的意义。近年来同位素实验研究已证实了一些自然分馏效应显著的反应。本书把这类反应称为同位素分馏控制反应，

对每一种元素着重讨论同位素分馏的主要控制反应。天然H、O同位素分馏的控制反应如下：

1．蒸发-凝聚分馏　H有两种稳定同位素：H、D，O有三种 ^{16}O、^{17}O、^{18}O，水可能有九种同位素分子组合：$H_2{}^{16}O$，$H_2{}^{17}O$，$HD^{16}O$，$D_2{}^{18}O$等。水在蒸发过程中轻水分子$H_2{}^{16}O$比重水分子$D_2{}^{18}O$易于蒸发富集于蒸汽相，而在凝聚作用中重的水分子优先凝结，因而在液、汽相间发生H、O同位素的物理分馏。分别以R_v、R_l代表汽和水相同位素比值，据（5.6）式有：

$$\alpha^{18}O = R_l/R_v = (\delta^{18}O_l + 1000)/(\delta^{18}O_v + 1000) \tag{5.40}$$

25℃实验测得：

$$\alpha^{18}O = \frac{(^{18}O/^{16}O)_l}{(^{18}O/^{16}O)_v} = 1.0029; \quad \alpha_D = \frac{(D/H)_l}{(D/H)_v} = 1.071$$

由于氢的同位素质量比差值比氧大，因此D的分馏效应比^{18}O大7.72倍。海水的蒸发作用使汽相富集轻的水分子，云的凝聚过程重的分子优先凝成雨，轻、重同位素进一步分馏。赤道大洋有最强的蒸发作用。水分子经过反复多次的蒸发—凝聚分馏作用使内陆及高纬度区雨、雪集中了最轻的水，而在低纬度大洋中心出现最重的水；同时δD和$\delta^{18}O$平行变异。克莱格（Craig）统计不同纬度的大量大气降水样品的氢、氧同位素成分得出以下统计关系式：

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10 \tag{5.41}$$

如图5.13，该直线称为Craig线，也叫大气降水线，由SMOW到极地雪大体沿纬度由低到高变化。图5.13表示出内陆蒸发盆地水的同位素组成，这种水因过度的蒸发—凝聚分馏而加重，并且地表水由于与岩石的同位素交换作用而偏离Craig线，以斜率为5的直线与Craig线相交，交点反映该地的纬度。与此相关，统计表明某地区大气降水的$\delta^{18}O$与其年平均气温之间存在良好的相关性：$\delta^{18}O = 0.695t - 13.6$。以上单纯的物理分馏产生自然界

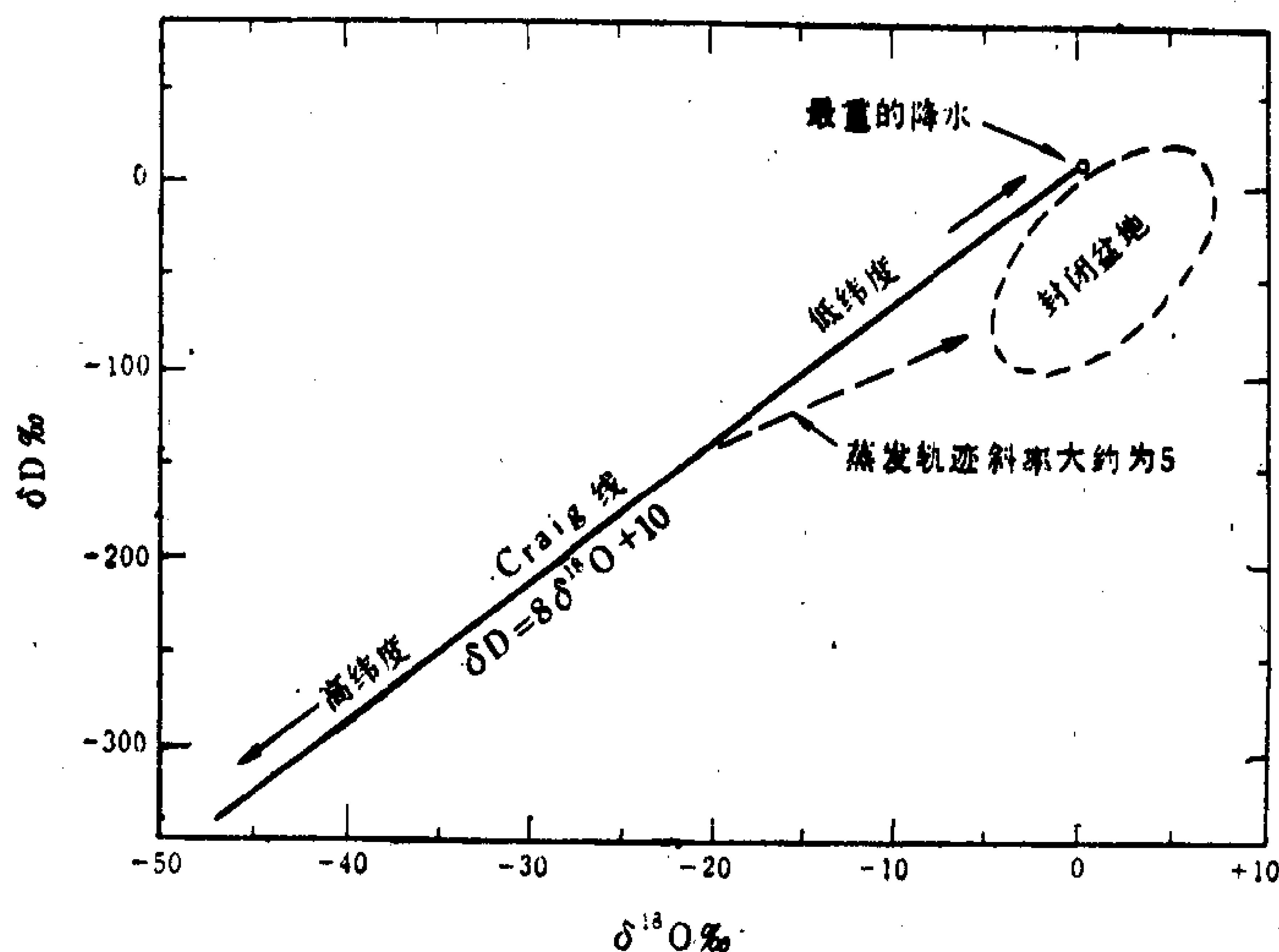
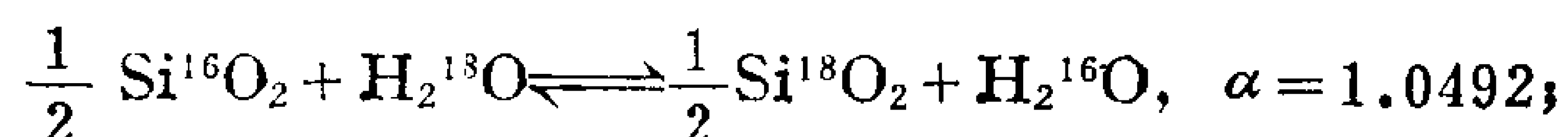


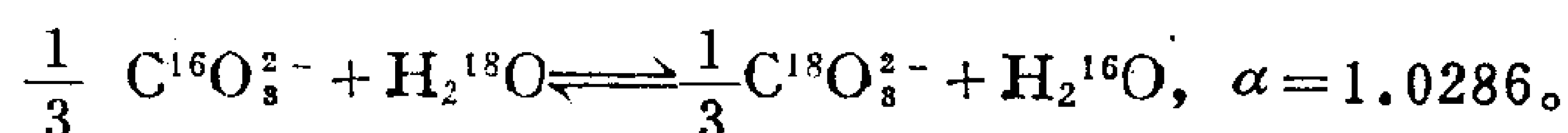
图 5.13　大气降水同位素组成的纬度效应，内陆湖盆地水，因过度蒸发而偏离Craig线[5.12]

最轻的水，而水与岩石接触使同位素成分加重，因此，其他成因的水同位素成分均在Craig线以右。

2．水-岩同位素平衡分馏　当大气降水同岩石接触，水同矿物间发生O(H)同位素交换反应，可达到平衡。其代表性反应如下：



$$\frac{1}{2}Si^{16}O_2 + H_2{}^{18}O \rightleftharpoons \frac{1}{2}Si^{18}O_2 + H_2{}^{16}O, \quad \alpha = 1.0492;$$



$$\frac{1}{3}C^{16}O_3^{2-} + H_2{}^{18}O \rightleftharpoons \frac{1}{3}C^{18}O_3^{2-} + H_2{}^{16}O, \quad \alpha = 1.0286。$$

在25℃时都有较大的分馏系数，其结果岩石中富集了^{18}O，而在水中富集^{16}O。由于大部分岩石中氢的含量很低，因此水-岩同位素交换反应中氢同位素成分变化不大。但据一些实验证明，在含OH^-成分的矿物中水-岩反应结果也使矿物的δD值增高。总之，水-岩体系中同位素分馏强度和结果取决于温度、水-岩量比，以及初始值。

3．矿物晶格的化学键对氧同位素的选择奥尼尔、泰勒等的实验证明，具Si-O-Si键的矿物最富^{18}O，其次为：Si-O-Al，Si-O-Mg，Si-O-Fe等，含有（OH）的矿物^{18}O最贫，这同水分子富集^{16}O的规律是一致的。泰勒指出矿物的化学成分、晶体构造、形成温度、氧化状态等都影响同位素成分的选择和分馏强度。

矿物对轻重同位素的选择主要取决于矿物化学键的性质，一般讲高离子电位，低原子质量的离子键有比较高的振动频率，为了降低体系总体自由能这类键具有优先结合重同位素的倾向。

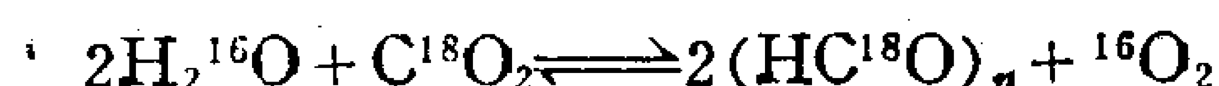
表 5.8　碳酸盐矿物中$\Delta^{18}O_{MCO_3-H_2O}$与离子性质的关系（据O'Neil等）

离　子(M)	$\Delta^{18}O$(25℃)	r（半径Å）	原　子　量
Mg	31.2	0.72	24.3
Ca（文石）	28.7	1.18	40.1
Ca（方解石）	28.0	1.00	40.1
Mn	—	0.83	54.9
Sr	26.8	1.16	87.6
Cd	26.1	0.96	112.4
Ba	24.5	1.36	137.4
Pb	—	1.18	207.2

由表5.8可见，^{18}O更倾向富集在具高离子位和低原子量的晶体结构中。

氧化—还原反应是分馏效应很强的控制反应，在平衡条件下重同位素倾向于富集在含有较高氧化状态的矿物中，S、C、O等均有实验资料，如$\delta^{18}O$:Fe^{3+}-O>Fe^{2+}-O，S^{6+}-O>S^{4+}-O。

4．生物分馏作用　植物光合作用结果，使^{18}O在植物体中富集，释放出来的O_2富含^{16}O，反应式如下。



$$2H_2{}^{16}O + C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2(HC^{18}O)_n + {}^{16}O_2$$

上式说明，光合作用的实质是水的去氢作用，植物将水分解，吸收其中的H与CO_2结合成有机化合物分子（HCOH）$_n$。实测活的生物体，有机质，生物碳酸盐等都具有较高的$\delta^{18}O$

值。

5.5.2 各种自然产状水的同位素组成

以上各控制反应结果，地壳中不同产状的水具有规律的同位素组成，图5.14。

由于岩石中氢含量低，水-岩反应结果δD变化不大，只表现为$\delta^{18}O$的变异，由图可见，水：岩质量比愈低，即含水少的岩石体系中的水$\delta^{18}O$值愈高，如变质水。岩浆水同位素成分具有特殊的位置。岩浆水在高温与硅酸盐熔体平衡，$\alpha \to 1$，因此有同岩浆岩相近似的同位素成分。

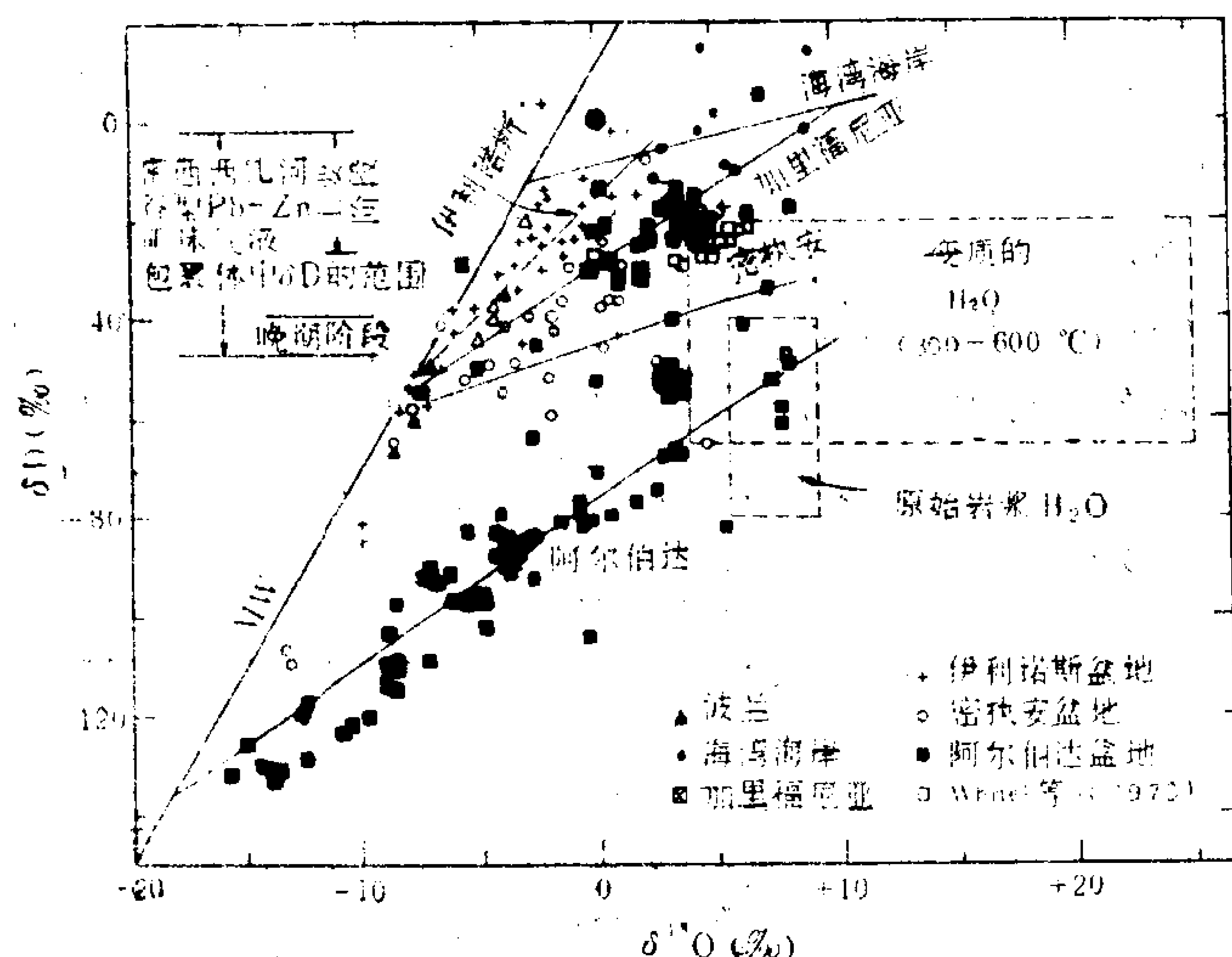


图 5.14 水的$\delta^{18}O$和δD组成及其成因[5.12]

据以上反应各种产状水同位素成分如下：

1）大气降水：$\delta D = +100 - -350‰$，$\delta^{18}O = +5 - -50‰$，δD变差范围大于$\delta^{18}O$，主要由物理分馏作用控制，沿Craig线分布。标准平均海水（SMOW）的氢、氧同位素组成不在Craig线上，代表低纬度海水蒸发残留液相。内陆蒸发盆地水可以看成是过渡蒸发作用的残余液相，其δD和$\delta^{18}O$值都比当地降水偏大。

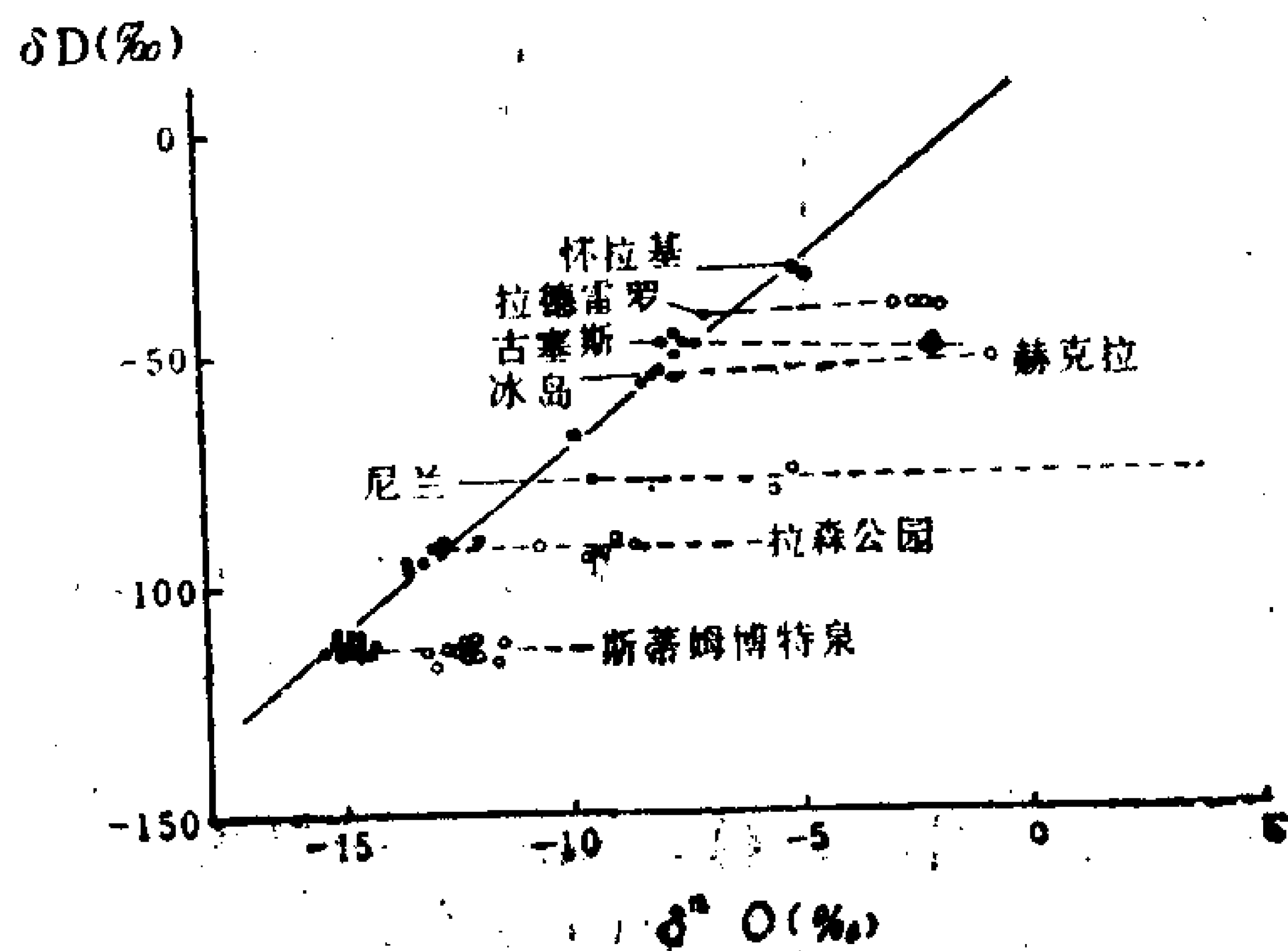


图 5.15 地热区地熱水的氢、氧同位素组成
(Craig, 1966)

2）温泉、地热水：根据美国几个主要热泉H、O同位素测定结果（图5.15），其δD值稳定地与当地纬度有关，但$\delta^{18}O$值变差较大；因此区内样品点呈一条水平线分布，水温愈高$\delta^{18}O$值偏正愈大。同位素资料确切地证明，地热和温泉水的成因是当地的大气降水经深部循环加热的产物，几乎未发现岩浆水。

3）封存水、深成热卤水：包括油田水，为海水或大气降水深循环或长期封存的产物，以高温高矿化为特征，其$\delta^{18}O = -16 - +25‰$；$\delta D = -25 - -120‰$。水样同位素成分投点常延伸到当地降水的成分点，图5.14多数产于沉积岩中的封存卤水具有较高的$\delta^{18}O$，其

最高值出现在具生物成因的沉积岩中；水：岩比例较低，水的同位素成分接近岩石。

4）变质水：来源复杂、产状多变、同位素组成变化较宽 $\delta^{18}O=-16—+25‰$，$\delta D=-20—-140‰$，多具混合成因特征。高温变质水与岩石达到同位素交换平衡，因此，变质热液的同位素成分指示变质环境，原岩性质和流体的来源。

5）原生水及岩浆水：来自地幔的与铁、镁质超基性岩平衡的水称为原生水或初生水，因处于高温环境 $\alpha\to1$，水的同位素成分接近岩石，即 $\delta^{18}O=+5—+9‰$，$\delta D=-50—-85‰$，以变化窄为特征。非幔源的岩浆水有与初生水相似的同位素成分，一般具有稍大些的变化范围，以岩浆岩的高温弱分馏为其共同特征。

张理刚（1985）根据水溶液的氢、氧同位素组成及其在各种产出地质环境中的变化，将成矿热水溶液划分为五种类型：

（1）大气降水热液；（2）海水热液；（3）再平衡混合岩浆水热液；（4）变质分泌水热液；（5）复合水—混合水热液，如图5.16。作者还根据氢、氧同位素组成提出：中酸性岩浆中的挥发分直接在岩浆结晶过程中富集形成的流体并不形成有工业价值的矿床，而只有当这些流体与已固化的或亚凝固的花岗状岩石发生再交换时才富集金属物质，形成"含矿的再平衡岩浆水流体"的论点。

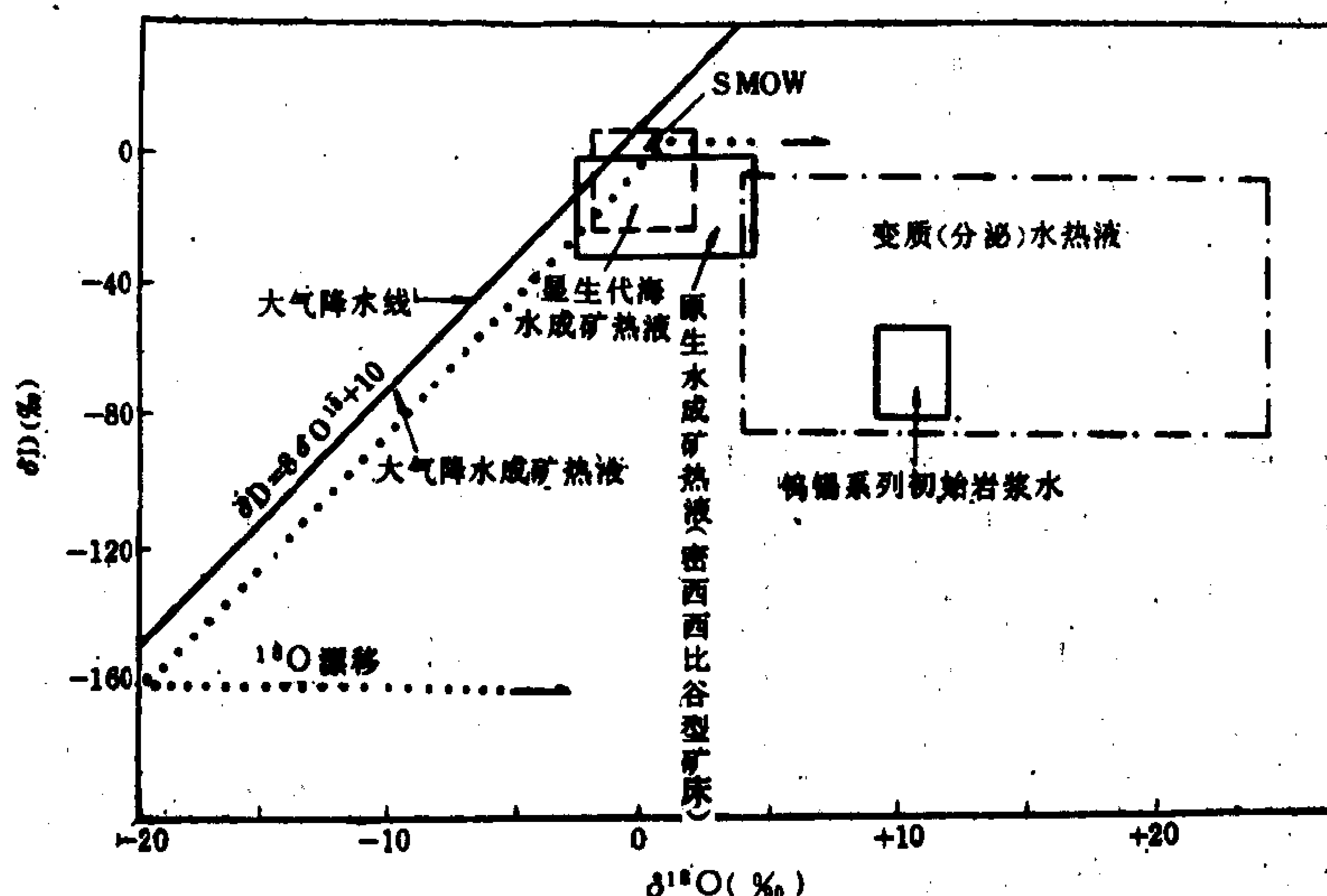


图 5.16 五种类型介质水的成矿热液的氢氧同位素组成
（据张理刚，1985）

5.5.3 岩石中氢、氧同位素的变异

1. 岩浆岩的氢、氧同位素成分 氧同位素组成在岩浆岩平衡共生的矿物间形成有规律的变异。如花岗岩矿物中 $\delta^{18}O$ 值为：石英（8.9—10.3）→碱性长石（7.0—9.1）→斜长石（6.5—9.3）→白云母→角闪石（5.9—6.9）→黑云母（4.4—6.6）→磁铁矿（1.0—3.0）。达到同位素平衡时相邻矿物间 $\delta^{18}O$（‰）相差约1.5—2。如果不符合以上顺序或差值偏离太大，则说明平衡有可能受后期叠加作用的破坏。

幔源镁、铁质岩石具有狭窄的 $\delta^{18}O$（$=5—7‰$）值，与球粒陨石一致。这也是氧同位素组成变化的一个重要控制点，如图5.17。在岩浆结晶分异过程中由于 SiO_2 最富集 ^{18}O，偏酸

性岩浆岩具有高的和变化范围宽得多的$\delta^{18}O$值。这一分馏效应因岩浆演化过程中的同化混染作用而加剧；沉积岩，特别是具有生物成因的沉积岩具有最高的$\delta^{18}O$值。总之岩浆岩具有正的$\delta^{18}O$值。然而，爱泼斯坦（Epstein）和泰勒（Taylor）报导了斯盖戛铁橄榄石辉长岩结晶分异过程中氧同位素组成的特殊的分馏结果，富铁辉长岩浆在封闭缺氧的构造环境中结晶，早期晶出了大量富SiO_2的矿物-紫苏辉石、橄榄石，使FeO残余富集，岩浆中的氧同位素也平行分馏，^{18}O更多的在早期析出，而残余岩浆富集了^{16}O，使原始$\delta^{18}O=6‰$的岩浆结晶到最后一期花岗斑岩具有$\delta^{18}O=1‰$的贫^{18}O的产物。由此可见，岩浆岩氧同位素受Si、Fe等常量元素矿物晶格对氧同位素的选择性效应控制，因而与环境的物理化学条件有关。岩浆岩的$\delta^{18}O$值受以下因素影响：（1）岩浆的$\delta^{18}O$值；（2）分离结晶作用效应；（3）结晶作用的温度；（4）与水溶液及围岩的混染作用；（5）在固相线以下的温度条件下矿物重新平衡所产生的退化效应。

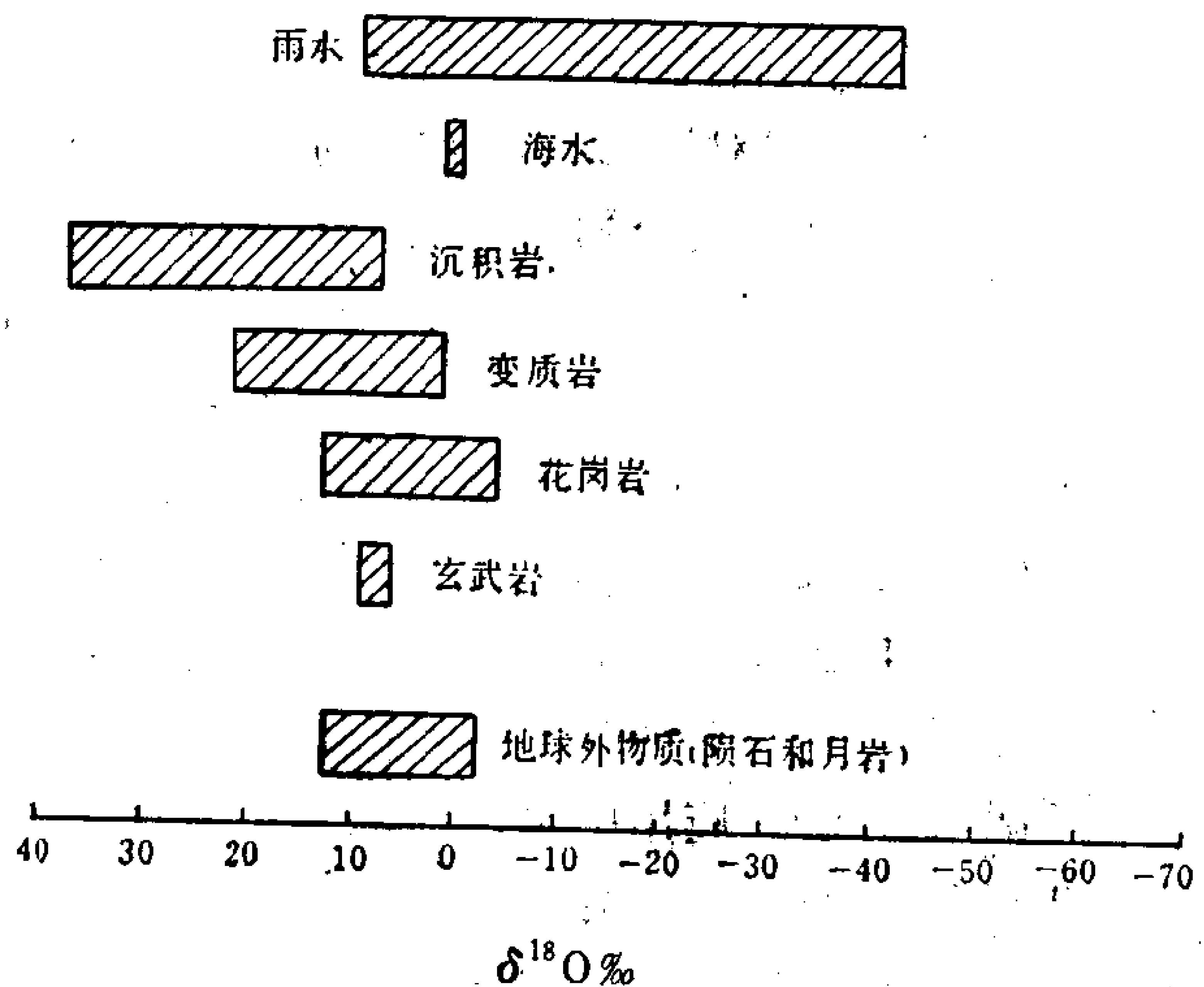


图 5.17 岩浆岩及石陨石中$\delta^{18}O$范围[5.15]

2. 沉积岩的氢、氧同位素组成　沉积岩中的氢、氧同位素组成受两个主要反应控制：（1）水-岩同位素平衡，低温水-岩同位素反应分馏强，如碳酸盐岩、粘土岩具有高的$\delta^{18}O$，δD值。（2）生物沉积岩中经生物分馏结果，形成地壳中最高的$\delta^{18}O$和δD。因此，总的讲沉积岩以富^{18}O和D为特征（图5.17）。碎屑岩的同位素成分未与环境达成平衡，以石英为主的碎屑岩$\delta^{18}O\approx8—15‰$，反映酸性原岩物源。自生粘土矿物的H、O同位素比值取决于与其平衡的水和成岩温度。塞温等（Savin等et al, 1970）指出表生粘土矿物的H、O同位素关系可用下式表达：

$$\delta D=A\delta^{18}O+B$$

A为斜率，它是H、O同位素间分馏程度比，与环境温度有关；B为截距，取决于体系中水的同位素组成。对蒙脱石：$\delta D=7.3\delta^{18}O-260$。

高岭石：$\delta D=7.5\delta^{18}O-220$

以上直线方程大体平行于Craig线。塞温等还发现，热液成因的粘土矿物更接近Craig线，因环境温度高，水-岩平衡分馏效应低；同时表生环境形成的粘土矿物，因分馏系数高，其直线远离Craig线。这样，根据H、O同位素成分可以区分粘土矿物的成因。

现代海水碳酸盐的$\delta^{18}O=+28—30‰$，在岩石中仍占有最富^{18}O的位置，一般认为与生物成因有密切关系。淡水碳酸盐较之同时代的海相碳酸盐$\delta^{18}O$值要低，这与淡水较海水$\delta^{18}O$值偏低有关。

5.5.4 氧同位素测温

1. 基本原理　平衡共生矿物相间同位素的分馏系数α是温度的函数，其通用关系式为：

$$1000\ln\alpha = A(10^6T^{-2}) + B \quad (5.42)$$

式中α为分馏系数，T为绝对温度，A和B对给定的同位素交换反应为常数，用实验法求得。因此，共生矿物相之间分馏系数α的自然对数与绝对温度平方的倒数$\left(\frac{1}{T^2}\right)$呈线性关系。上式对大多数同位素交换反应来讲，当温度大于100℃时是近似正确的，并可外推到1200℃。当温度低于100℃时，下列关系式更接近实验结果：

$$1000\ln\alpha = A(10^3T^{-1}) + B \quad (5.43)$$

即分馏系数α的自然对数与绝对温度的倒数呈线性关系。

由于样品同位素成分测定结果是以δ形式给出的，必须把（5.42）和（5.43）式中的α变换成δ表达的形式，为此将（5.7）式代入（5.42）式有：

$$1000\ln\alpha_{1-2} \approx \delta_1 - \delta_2 = A(10^6T^{-2}) + B \quad (5.44)$$

将共生矿物实测δ值代入（5.44），据实验参数A、B求得T。上式说明，一对平衡共生的矿物相间同位素组成δ值的差值是平衡温度的函数。

应用（5.44）式计算地质体形成温度的前提条件是：（1）所观测的二共生矿物相达到同位素交换平衡，当所观察的对象是一对固相矿物时，它们形成时必须同时与某一有关流体达到平衡。实际应用中可通过地质、矿物学研究加以确认。（2）平衡建立后，被"冻结"，即未受后期叠加作用改造。（3）参数A、B被实验法准确测定，待测温度在实验参数有效应用范围以内。

2. 氧同位素计温方程　矿物-水体系的同位素分馏系数及计温方程参数实验数据，可以直接用于实际矿物-流体相地质测温，称为外部测温法。其具体作法是测定矿物及与其平衡的矿物包体水的$\delta^{18}O$值，对近代或年青沉积岩，可以使用海水$\delta^{18}O$。应指出的是，应用氧同位素测温法测定的包裹体水应选择非含氧矿物包体，如萤石，闪锌矿等，因为封闭在含氧矿物中的包体水，在成矿后降温条件下水-矿物间重新发生同位素交换平衡，已不能代表成岩、成矿温度时的成分。

表 5.9　矿物—矿物氧同位素计温方程

矿物—矿物	A	B
石英—磁铁矿	+5.57	0
石英—斜长石	+0.97−1.4β*	0
石英—白云母	+2.20	−0.60
斜长石—白云母	+1.23−1.04β	−0.60
斜长石—辉石	+1.70−1.04β	0
斜长石—橄榄石	+2.94−1.04β	0
斜长石—石榴石	+1.91−1.04β	0
斜长石—角闪石	+2.178−1.04β	−0.30
斜长石—黑云母	+2.720−1.04β	−0.60
斜长石—钛铁矿	+4.32−1.04β	0
斜长石—磁铁矿	+4.60−1.04β	0
辉石—橄榄石	+1.24	0
辉石—石榴石	+0.20	0

据Bottinga和Javoy(1975)

* β为长石中钙长石的克分子百分数

当岩浆岩或变质岩形成时，二共生矿物与一个公共的流体相达成平衡，则二矿物的$\delta^{18}O$值之间存在一个平衡态差值，由此值可根据$\alpha_{矿物-矿物}$计温方程计算成岩温度，称内部计温法。计温方程式可由$\alpha_{矿物-水}$方程式相减导出：

$$1000\ln\alpha_{矿物1-矿物2} = 1000\ln\alpha_{矿物1-水} - 1000\ln_{矿物2-水} = (A_{矿物1} - A_{矿物2})(10^6T^{-2}) + (B_{矿物1} - B_{矿物2}) \quad (5.45)$$

如石英—方解石氧同位素温度计方程为：

$$1000\ln\alpha_{石-方} = (3.38-2.78)\ (10^6T^{-2}) + [-3.4-(-3.4)]$$

即：

$$1000\ln\alpha_{石-方} = \delta_{石} - \delta_{方} = \Delta_{石-方} = 0.60(10^6T^{-2})$$

部分矿物-矿物氧同位素计温方程列于表5.9中。

图5.18为矿物对氧同位素计温方程的图解曲线。实际应用中可根据表5.9的方程式参数代入求算，也可以应用作图法求出。由图可见，斜率A愈大的矿物，温度对分馏系数($\Delta_{矿物-矿物}$)影响愈显著，测温精度愈高。因此，选择氧同位素分馏强的矿物对测温效果更佳。

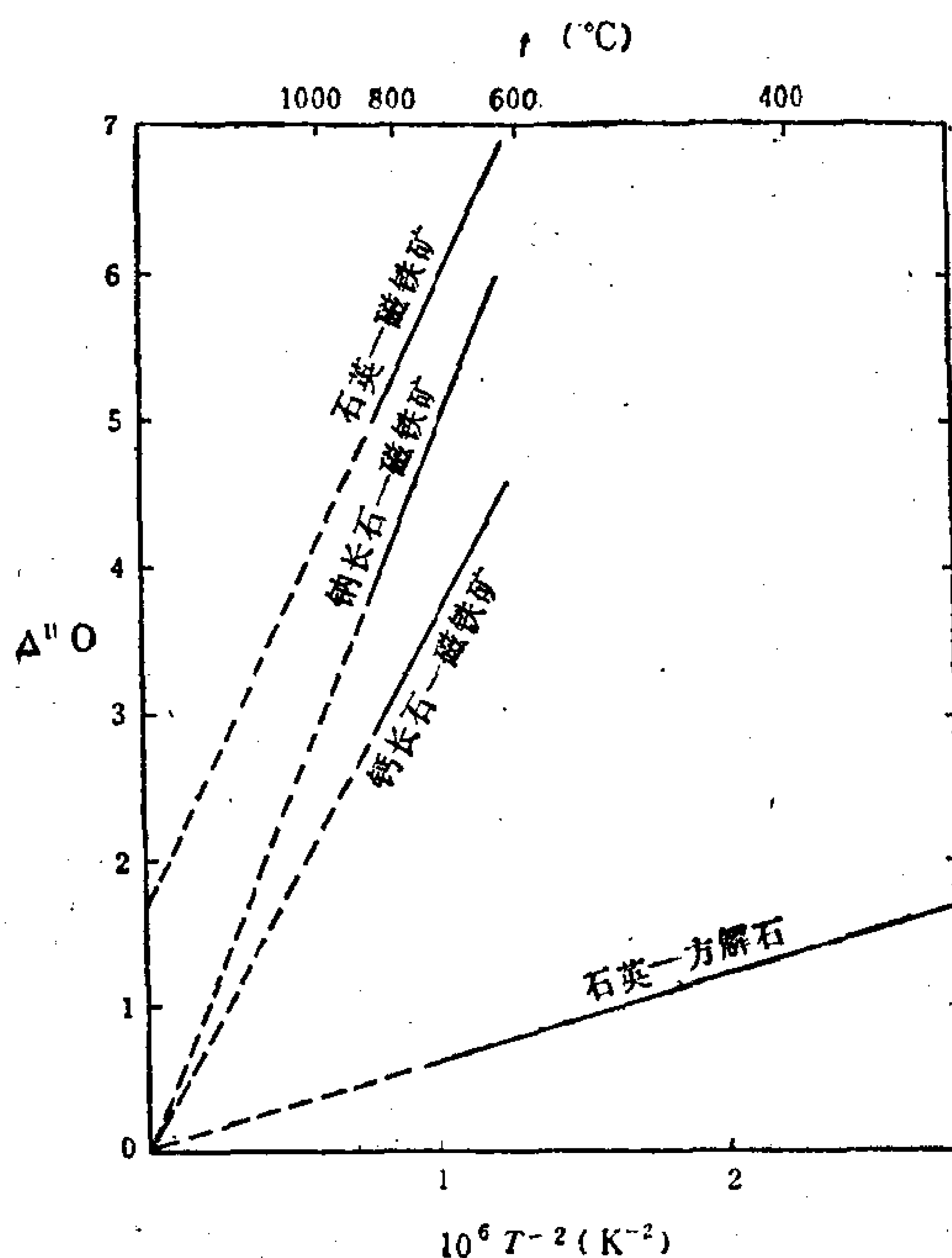


图 5.18 矿物对间氧同位素分馏系数与温度的关系
(据Friedman和O'Neil, 1977)

5.6 硫同位素地球化学

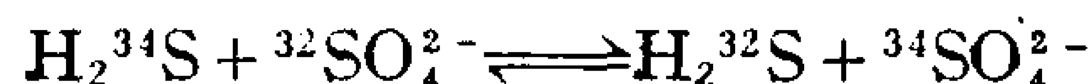
S有四种稳定同位素：^{32}S、^{33}S、^{34}S、^{36}S，其中^{32}S和^{34}S相对丰度高，分别为95.02%和4.21%。因此通常以$^{32}S/^{34}S$比值的变异追踪硫同位素的分馏。硫在岩石圈、水圈、沉积圈、生物、大气，以至地深、宇宙体体系中都有广泛的活动，硫同位素组成的变化包含着大量的地质作用信息。

5.6.1 自然界硫同位素分馏的控制反应

图5.19为霍福斯统计的各种地质产物中硫同位素组成资料。综合实验结果可归结硫同位素分馏的主要控制反应如下：

1）陨石和幔源物质的硫$\delta^{34}S \cong 0‰$，（陨石：$\delta^{34}S=0\pm2‰$，超基性岩：$\delta^{34}S=0\pm5‰$）。这是考查自然界硫同位素成分变化的一个基点。目前认为，石陨石最接近地球形成初期的物质成分及存在状态。因此，幔源物质具有稳定的、在零点附近的$\delta^{34}S$值。

2）氧化-还原反应中同位素的分馏：硫在地壳中价态变化幅度很大，每一级氧化-还原反应都产生明显的同位素分馏，反应如下：



$$H_2{}^{34}S + {}^{32}SO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2{}^{32}S + {}^{34}SO_4^{2-}$$

据酒井，该反应在25℃时的分馏系数 $\alpha=1.075$。实验资料（图5.20）证明，价态变化幅度愈大，温度愈低，同位素分馏效应愈强。哈利逊等（Harrison等，1975）研究证明，在无机反应体系内，硫酸盐离子还原为硫化氢，同位素的分馏是由于S-O键被打破的速率差异造成的：^{32}S-O键比^{34}S-O键更容易被打断；结果通过无机还原SO_4^{2-}产生的H_2S比硫酸盐富集^{32}S约22‰。

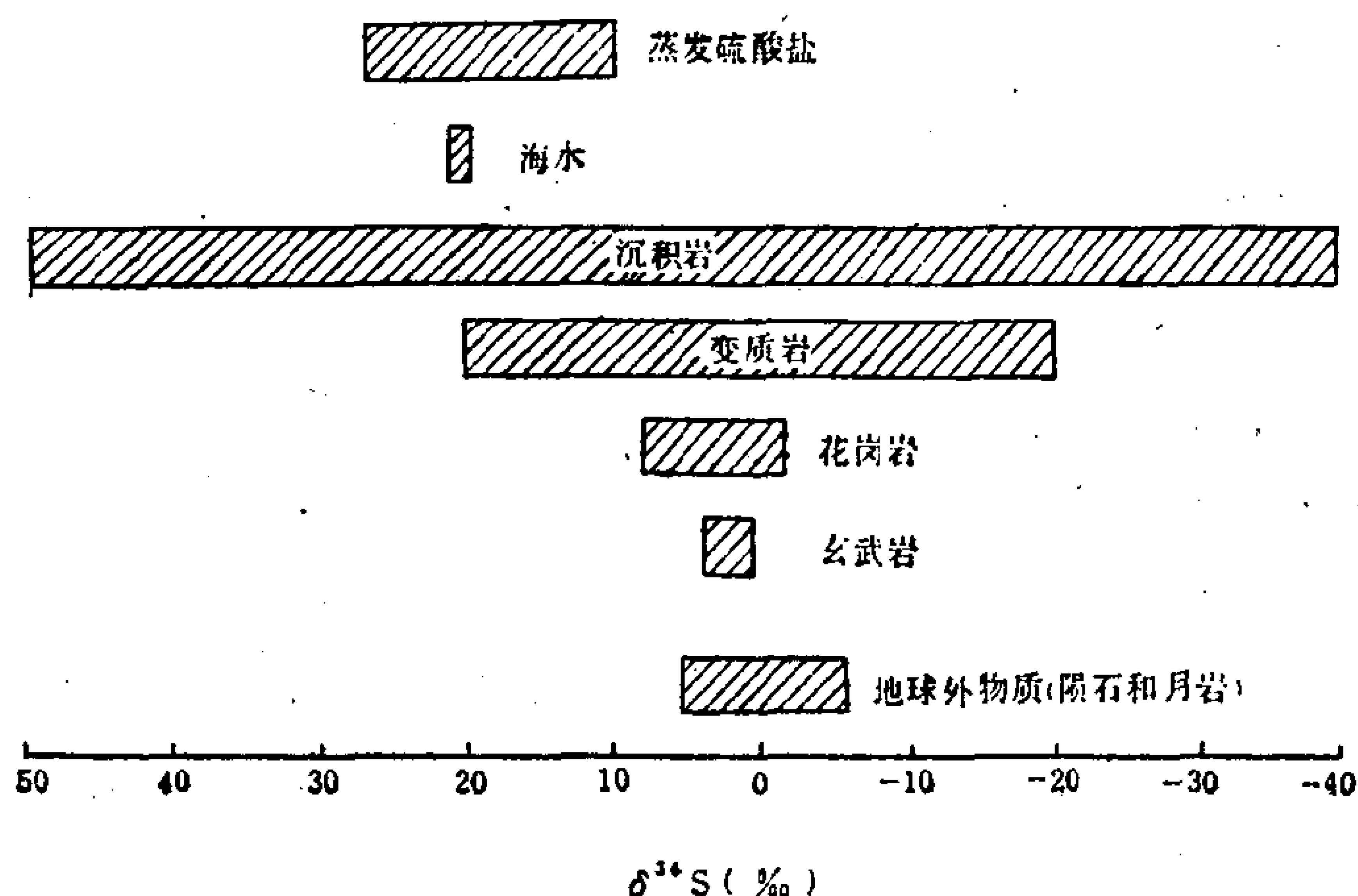


图 5.19　自然体系硫同位素组成
(Hoefs, 1980)

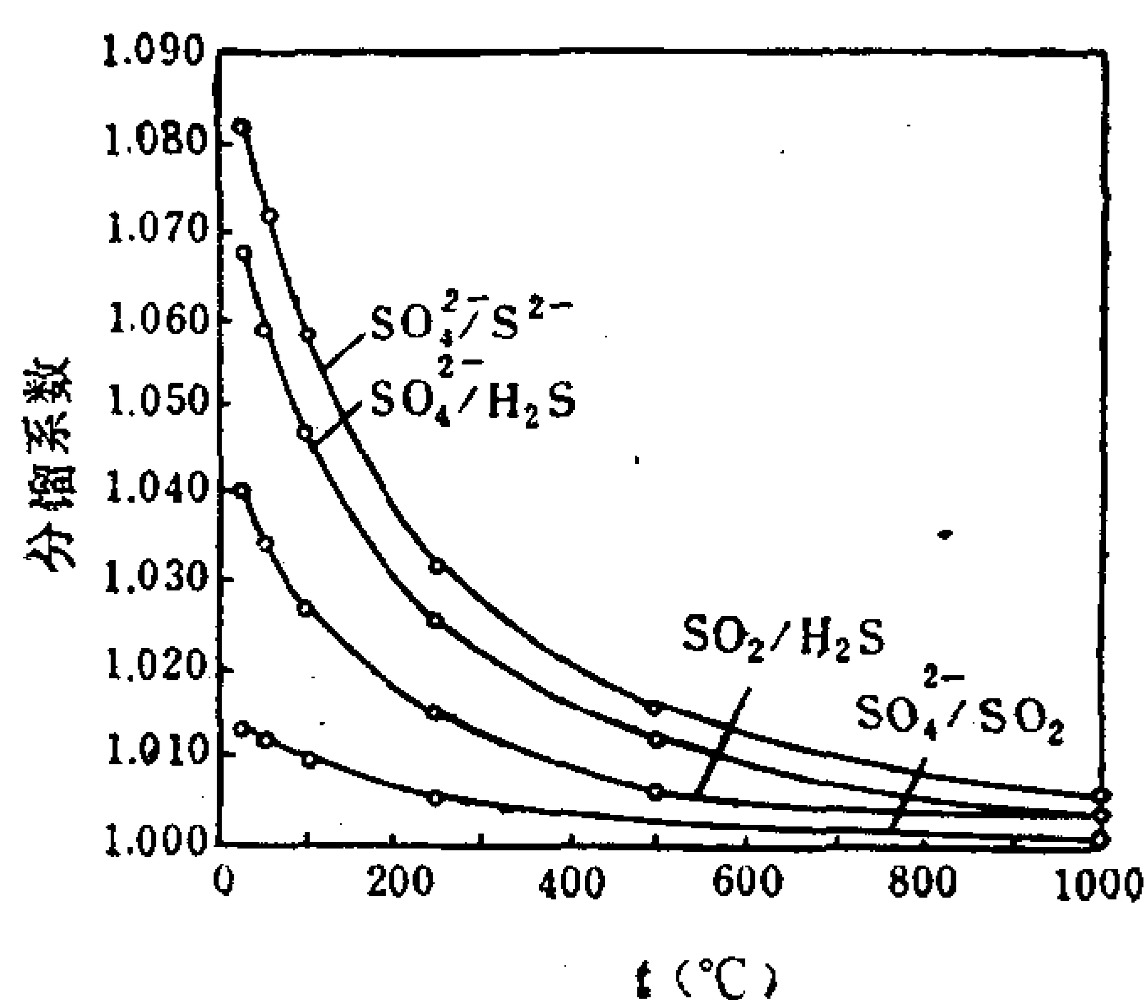


图 5.20　氧化-还原反应中硫同位素的分馏及其温度影响[5.13]

3）细菌还原反应硫同位素的分馏：湖、海沉积物中厌氧细菌的存在及其地质营力已被大量的地质观察和实验资料所证实；去磺弧菌（Desulfovibrio desulfuricans）的还原硫酸盐作用对硫同位素的分馏起催化剂作用，为酶-触媒性反应。塔奇等（1950）的研究证明，由于在25℃时达到同位素交换平衡极端缓慢，硫的自然无机还原反应一般达不到理论的分馏程度；但在细菌催化作用下，反应迅速进行，生成的H_2S相对于硫酸盐^{32}S富集高达75‰。细菌活动使同位素分馏机制更加复杂化；格里年科指出，细菌催化硫同位素的分馏强度取决于有机质与硫酸盐的浓度比及细菌新陈代谢的速率，α 变动于0—25‰之间。在细菌中等和低的新陈代谢条件下可以达到最大值，即25‰；而在有机质和SO_4^{2-}供给充分，细菌快速新陈代谢的情况下分馏趋近于零。正常条件下分馏效应平均为15‰左右。

4）硫同位素在含硫矿物间的分配：当含硫矿物由一个统一的流体相沉淀出来时，在平衡条件下共生矿物间硫同位素组成出现小的差异。酒井首先指出差异的存在，后被大量的实际观测和实验所证实，表5.10。

表 5.10 含硫化合物与H_2S平衡分馏随温度的变化[5,12]

含硫基团	$\Delta i=\delta^{34}S_i-\delta^{34}S_{H_2S}$ (‰)				
	150℃	200℃	250℃	300℃	350℃
SO_4^{2-}及硫酸盐	+39	+32	+26.5	+22.0	+19.0
FeS_2	+0.80	+0.10	-0.30	-0.60	-0.20
ZnS　FeS	-0.90	-1.20	-1.40	-1.50	-1.00
HS^-	-1.90	-1.60	-1.40	-1.40	-1.30
PbS	-5.10	-4.50	-4.10	-3.80	-2.90
S^{2-}	-8.20	-7.10	-6.20	-5.50	-4.80

由表列实验结果可见，氧化态强烈富集^{34}S，还原态硫化物间也存在相当明显的分馏；低温环境分馏更强烈。H_2S的$\delta^{34}S$值与FeS_2（黄铁矿）相近，Δ值最接近于零，因此，有些学者认为由硫化氢反应成矿的黄铁矿$\delta^{34}S$值可以代表成矿流体介质的总硫成分$\delta^{34}S_{\Sigma S}$。进而排出含硫化合物及矿物间富^{34}S的顺序：



$$SO_4^{2-}>SO_3^{2-}>SO_2>SCO>S_x\sim H_2S\sim HS^->S^{2-}$$

硫酸盐≫辉钼矿＞黄铁矿＞闪锌矿＞磁黄铁矿＞黄铜矿＞方铅矿＞辉铜矿＞辉银矿＞辰砂矿物间硫同位素的分配顺序可以作为判断成矿作用是否达到平衡，以及矿物间是否属同期矿化作用产物的标志。

5.6.2 岩浆体系中硫同位素的分馏

早期硫同位素地球化学研究以统计对比方法为主，对成岩成矿问题的认识不够深入。自七十年代以来，进行了分馏机制的理论计算和实验研究，结合地质环境的物理化学条件对硫同位素分馏效应进行定量、半定量的估计，加深了对地质过程的认识。主要方面如下：

1）局部熔融形成岩浆作用中，母岩和熔融出来的岩浆之间无同位素分馏：$\delta^{34}S_{熔体}\cong\delta^{34}S_{母岩}$。

2）高温岩浆硫化物液态熔离作用，磁黄铁矿的$\delta^{34}S$比$HS^-_{熔}$富集^{34}S；经过结晶发展，熔相渐贫^{34}S，但分馏系数低，$\Delta_{FeS-HS^-}<1‰$，可以认为无分馏：即$\delta^{34}S_{硫相}\cong\delta^{34}S_{硅相}$。

3）基性和超基性岩岩浆中硫同位素组成接近地幔：$\delta^{34}S=-1—+2‰$。少数基性岩中硫同位素偏离零值较大，达+16—-13‰。研究证明，此为侵入过程中同化混染沉积岩污染的结果，不一定反映地幔硫同位素的不均一性。

4）酸性岩浆岩硫同位素组成变化较大：$\delta^{34}S=-10—+10‰$，其总平均值趋近于0‰。反映酸性岩浆岩成因复杂，成岩物理化学条件变化大。泰勒等提出，幔源花岗岩（I型）$\delta^{34}S=-3.6—+5‰$，而壳源重熔型花岗岩（S型）$\delta^{34}S=-9.4—+7.6‰$，硫同位素组成与母岩有继承性。

5）在高温条件下由基性岩浆分离出来的水溶液相富含H_2S，熔—液间无分馏：$\delta^{34}S_{液}=\delta^{34}S_{H_2S}\cong\delta^{34}S_{岩浆}$。在来自花岗岩浆的水溶液中，硫可能以$SO_2$或$H_2S$形式为主，取决于体系的氧化状态：当$f_{O_2}$低则S以$H_2S$为主，此时$\delta^{34}S_{液}\cong\delta^{34}S_{熔}$；当体系$f_{O_2}$增高，分离出来的溶液中S以$SO_2$形式为主。如果有大量溶液分离，则有：

$$\delta^{34}S_{液}=\delta^{34}S_{SO_2}\cong\delta^{34}S_{熔}$$

如果分离出来的液体质量比熔体少得多，则：

$$\delta^{34}S_{液}>\delta^{34}S_{熔},\quad \Delta=\delta^{34}S_{液}-\delta^{34}S_{熔}\approx4‰$$

大多数岩浆期后溶液分离属后一种情况。

5.6.3 热液成矿作用中的硫同位素

1．热液总硫的同位素组成$\delta^{34}S_{\Sigma S}$　原始溶液的硫同位素组成可表示为处于溶解相的硫的各种溶解类型同位素成分的浓度加权平均值。由于成矿作用中固一液相间的同位素分馏，矿体硫化物$\delta^{34}S$值一般并不等于热液总硫的$\delta^{34}S$。酒井指出，$\delta^{34}S=0$的硫化物不一定表明其硫为岩浆源。这需要根据热液体系的物理化学条件及分馏系数α来推算。

大本等[5,10]提供了新的研究思路：在<500℃的热液中，S的主要存在形式为：H_2S、HS^-、S^{2-}、SO_4^{2-}、HSO_4^{1-}等，热液总硫的同位素组成：

$$\delta^{34}S_{\Sigma S}=(\delta^{34}S_{H_2S}\cdot x_{H_2S})+(\delta^{34}S_{HS^-}\cdot x_{HS^-})+(\delta^{34}S_{S^{2-}}\cdot x_{S^{2-}}) + (\delta^{34}S_{SO_4^{2-}}\cdot x_{SO_4^{2-}})+(\delta^{34}S_{HSO_4^{1-}}\cdot x_{HSO_4^{1-}}) \tag{5.46}$$

式中$x_i=n_i/n_{\Sigma S}$，x_i为i类型对全硫的摩尔分数。因此，热液总硫的$\delta^{34}S_{\Sigma S}$与热液中占优势的硫溶解类型的$\delta^{34}S$值及其浓度有关。由相图可知硫在水溶液中的溶解类型及其浓度x_i与溶液的T、f_{O_2}、pH、I（离子强度）和f_{S_2}等一系列的物理化学条件有关，因此必须把热液体系及其产物的$\delta^{34}S$值与溶液的物理化学条件联系起来，再根据矿床中硫矿物实测$\delta^{34}S$值推测原始溶液的$\delta^{34}S_{\Sigma S}$值。

2．热液成矿作用中硫同位素的分馏　大本把热液体系的硫同位素分为三种分馏，其代表性同位素差值为：

$$\Delta_{SO_4^{2-}}=1000\ln\alpha^{SO_4^{2-}}_{H_2S}$$

$$\Delta_{FeS_2}=1000\ln\alpha^{FeS_2}_{H_2S}$$

$$\Delta_{FeS_2-ZnS}=1000\ln\alpha^{FeS_2}_{ZnS}$$

Δ，α除与温度有关外，由热液总硫$\delta^{34}S_{\Sigma S}$值、体系的物理化学条件、以及硫化矿物种类的相对量决定热液硫化物矿物硫同位素成分的分布。大本根据理论分馏系数，综合以上各因素定量计算出：250℃时在热液矿床常见f_{O_2}-pH值范围内，每增加一个对数单位的f_{O_2}或一个单位pH值，就能导致含硫矿物的$\delta^{34}S$值减小20‰，大本的计算证明，体系的$\delta^{34}S_{\Sigma S}$、T、f_{O_2}是最重要的影响因素。

图5.21为大本定量计算的典型热液成矿条件下形成的硫化物矿物硫同位素组成的相图。图解中主要根据f_{O_2}的变化可将同位素分馏条件划分为五个区：

1）$f_{O_2}>10^{-34}$，为氧化环境，矿物组合为重晶石、石膏、赤铁矿、磁铁矿等。体系中S、C同位素成分较单一，$\delta^{34}S_{重晶石}\cong\delta^{34}S_{\Sigma S}=0$，$\delta^{13}C_{方}\cong\delta^{13}C_{\Sigma C}$。

2）f_{O_2}较高：（10^{-34}—10^{-36}），矿物组合为重晶石，黄铁矿，方解石等；矿物的硫同位素成分变化大；碳同位素成分单一：$\delta^{34}S_{重晶石}>\delta^{34}S_{\Sigma S}$，$\delta^{34}S_{Py}\cong-1$—$-26‰\ll\delta^{34}S_{\Sigma S}$，$\delta^{13}C_{方}\cong\delta^{13}C_{\Sigma C}$。

3）f_{O_2}为中等（10^{-36}—10^{-38}），矿物组合为：黄铁矿、方解石，S、C同位素成分单一，$\delta^{34}S_{Py}\cong\delta^{34}S_{\Sigma S}$，$\delta^{13}C_{方}\cong\delta^{13}C_{\Sigma C}$。

4）f_{O_2}较低（10^{-38}—10^{-40}），矿物组合为：黄铁矿、磁黄铁矿、方解石、石墨，硫同位素组成单一：$\delta^{34}S_{Py}\cong\delta^{34}S_{\Sigma S}$；碳同位素组成变化：$\delta^{13}C_{方}>\delta^{13}C_{\Sigma C}$，$\delta^{13}C_{石}\leqslant\delta^{13}C_{\Sigma C}$。

5）f_{O_2}低，矿物组合为：磁黄铁矿，硫同位素组成单一，$\delta^{34}S_{Pxr}\cong\delta^{34}S_{\Sigma S}$。

总结以上各点：当f_{O_2}-pH处于硫的某一种溶解类型优势场时，所形成的矿物组合单一，同位素分馏弱$\delta^{34}S_{矿物}\cong\delta^{34}S_{\Sigma S}$；当条件处于硫的两种溶解类型界线上，则形成的矿物组合复杂，硫同位素分馏明显，$\delta^{34}S_{矿物}\neq\delta^{34}S_{\Sigma S}$。图中黄铁矿是分布最广的代表性硫化物，

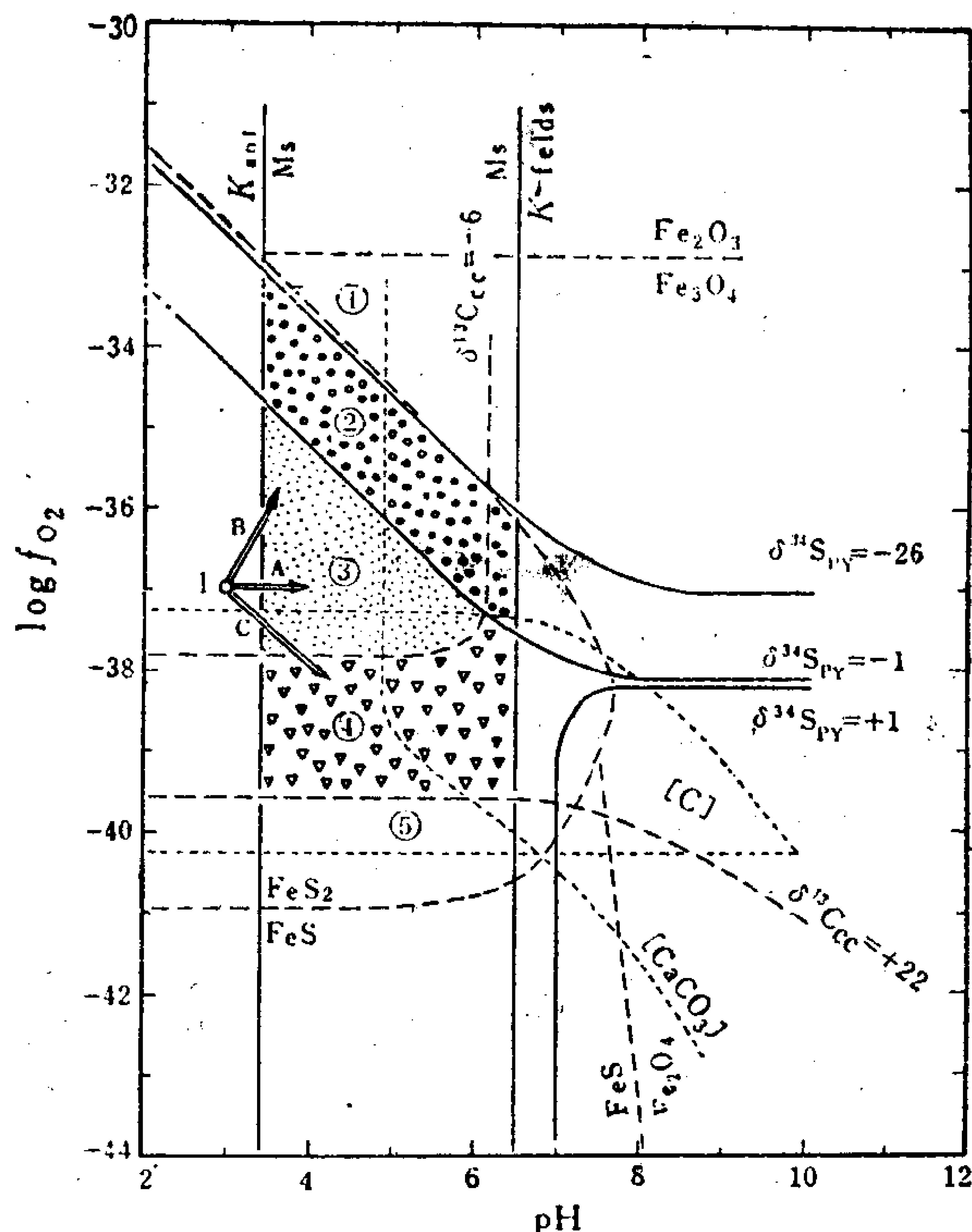


图 5.21 $\delta^{34}S_i$、$\delta^{13}C_i$等值线与Fe-S-O矿物，方解石，石墨，绢云母稳定场f_{O_2}-pH相图[5.10]
$\delta^{34}S_{\Sigma S}=0‰$，$T=250℃$，$I=1.0$。粗线—黄铁矿$\delta^{34}S$等值线；粗点断线—$\delta^{13}C_{\Sigma C}=-5‰$时，方解石的$\delta^{34}C$等值线；细线—每千克水中$K^+$为0.001mol时白云母和钾长石界线，以及$K^+=0.1$mol时高岭土与白云母的稳定界线；细点断线—为每千克水中$\Sigma S=0.01$mol时Fe-S-O矿物稳定场

根据测定成矿温度，可由实测ΔFeS_2-i推测其它矿物的$\delta^{34}S$值，并且判断作用的平衡性。假设成矿溶液为海水或热卤水成因，其$\delta^{34}S_{\Sigma S}=+10—+30‰$。这种溶液在250℃，$SO_4^{2-}$还原为$H_2S$，并平衡地形成硫化物时$\delta^{34}S_{矿物}=+30‰—-15‰$，以正值为主。

5.6.4 沉积作用中的硫同位素及其演化

无机的和细菌参加的氧化-还原反应是表生循环硫同位素分馏的主要机制。许多观察和实验证明，自然发生的细菌还原硫酸盐反应产生比实验观测到的分馏效应的要大得多。如据维诺格拉多夫（Виноградов, 1962），黑海溶解硫酸盐$\delta^{34}S=19.2‰$，而其中的H_2S，$\delta^{34}S=-31.9‰$，$\Delta=50‰$。分馏程度除与细菌的繁殖和新陈代谢速率有关外，还与硫酸盐的储存库大小及氧化和还原物二相间物质的量比有关。如果硫酸盐储存库是无限大的或可连续补给（如半封闭海盆地），并假定细菌的新陈代谢速率没有变化，则H_2S或硫化矿物的$\delta^{34}S$值低于海水，多为负值，并保持不变。相反，如果硫酸盐储存库是有限的，或以较大的还原氧化比例进行，则随作用的进展残余海水硫酸盐的同位素组成将因^{32}S的大量移出而升高，结果在后期形成的H_2S和FeS_2中^{32}S的富集程度降低。这种累积效应可使蒸发盐盆地的残余海水以及晚期形成的硫酸盐和硫化物达到极高的$\delta^{34}S$值（$\sim+50—+70‰$），并且由底板向顶板增高，如图5.22。

硫源的$\delta^{34}S$值也是导致沉积盆地及沉积物硫同位素组成变异的重要原因。史密斯提出：低硫煤（S<

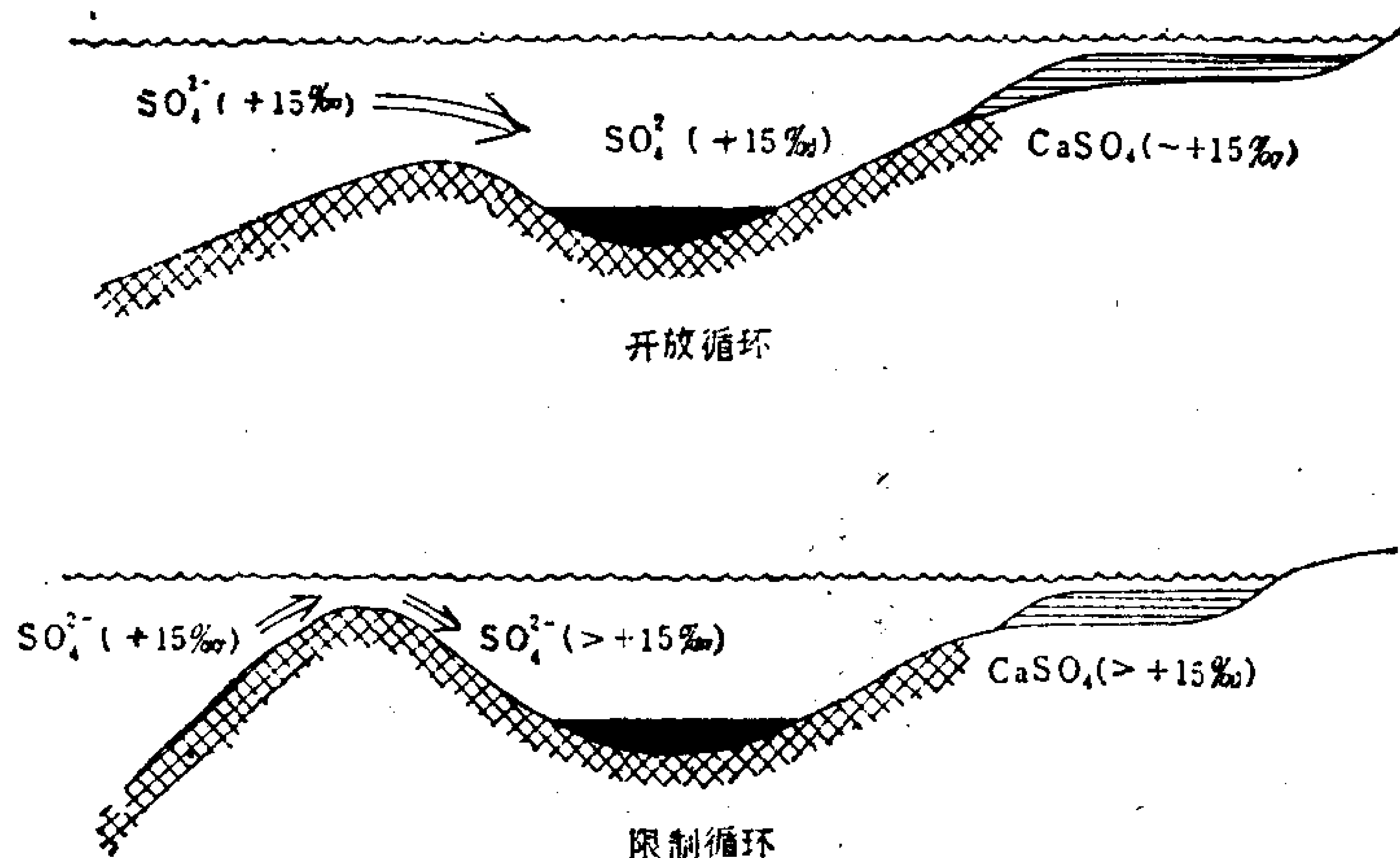


图 5.22 体系的封闭性与同位素成分的变异[5.13]

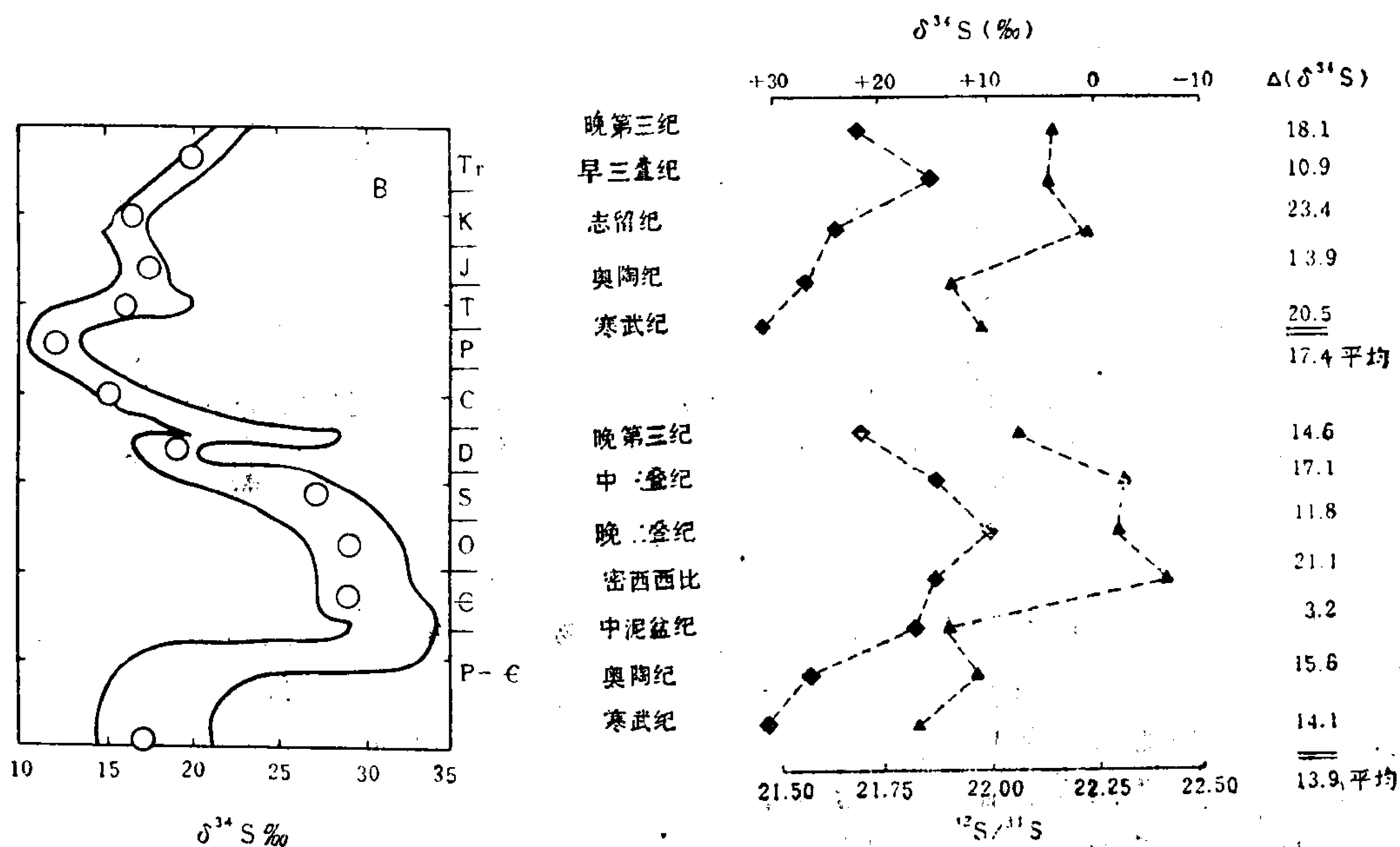


图 5.23 海相硫酸盐硫同位素组成的演化

图 5.24 层控硫化物矿床矿物硫同位素组成随时代的演化

上图—火山岩型；下图—沉积型；▲—硫化物；■—硫酸盐

1.0%)，硫同位素组成变差小（+4.6—+7.3‰），多为低正值，代表煤是在淡水沉积环境的硫酸盐组成；而高硫煤（S>1%）硫同位素成分偏高正值且变差大（+2.9—+24.4‰），可能为海相硫源或非海相沉积后期带入海水硫酸盐的产物。石油中有机硫的同位素$\delta^{34}S=-8—+32‰$，也反映了石油硫的海相来源。

图5.23为梅纳德（Maynard）根据马肯兹（Mackenzie）等资料编绘的海相硫酸盐硫同位素组成随时间的演化。现代海水硫酸盐$\delta^{34}S=+20‰$，稳定而全球均一。索德指出，石膏从含硫酸盐的海水中沉淀并不产生明显的同位素分馏，$\Delta_{石膏-海水}=+1.65\pm0.12‰$。因此认为海相硫酸盐矿物的$\delta^{34}S$值可代表海水硫酸盐。由图可见，地球历史上海水硫酸盐的$\delta^{34}S$值随时间系统的变化，但都在+10—+30‰之间摆动。海水硫酸盐$\delta^{34}S$的变异与当时带入海水的不同硫源（火山源、沉积岩源）的比例有关。

图5.24表明，各时代层控矿床硫化物硫同位素组成有同硫酸盐平行的演化趋势。这一统计结果证明，层控矿床的硫主要来自海水硫酸盐，各时代矿床氧化还原相间有相同的硫同位素分馏。

5.6.5 硫同位素测温

二个平衡共存相间硫同位素的分馏系数 α 是温度的函数，其一般表达式为：

$$1000\ln\alpha = A \cdot T^{-2} \times 10^6 \qquad (5.47)$$

当 $p<10^8$Pa时，压力效应可以忽略。应用实验方法测出参数 A 后，便可根据实测样品的Δ值求平衡温度。

表5.11为常见含硫矿物及化合物与 H_2S 平衡分馏同温度关系的实验系数。

表 5.11 α_{i-H_2S} 与T关系方程参数的实验值

（据大本，1979）（公式为：$1000\ln\alpha_{i-H2S} = A \cdot T^{-2} \times 10^6$）

i	A	i	A
$CaSO_4$, $BaSO_4$	5.26	$S°$	−0.16
MoS_2	0.45±0.1	HS^-	−0.06±0.15
FeS_2	0.40±0.08	CuS	−0.4±0.1
NiS_2	0.40±0.1	PbS	−0.63±0.05
ZnS	0.1±0.05	Cu_2S	−0.75±0.1
FeS	0.1±0.05	Ag_2S	−0.80±0.1
Cu Fe S_2	−0.05±0.08	HgS	−0.70±0.1

两种矿物间：

$$A_{矿物a-矿物b} = A_{a-H_2S} - A_{b-H_2S} \qquad (5.48)$$

例：

$$A_{ZnS-PbS} = A_{ZnS-H_2S} - A_{PbS-H_2S}$$
$$= 0.1\pm0.05-(-0.63\pm0.05) = 0.73\pm0.1$$

据5.7式有：

$$\Delta_{a-b} = \delta^{34}S_a - \delta^{34}S_b = 1000\ln\alpha_{a-b}$$
$$= A_{a-b} \cdot t^{-2} \times 10^6 \qquad (5.49)$$

实际应用中需实测平衡共生矿物对的 $\delta^{34}S$ 值，代入上式便可求出 t。常用硫同位素温度计列于表5.12中。

斯密司（1977）等制定了三种矿物平衡共生硫同位素计温法。方法的原理是平衡共生形成的黄铁矿、闪锌矿和方铅矿同时与热液中的 $H_2S(HS^-)$ 平衡。据表5.11，当给定 $\delta^{34}S_{\Sigma S}$ 值时，随温度的变化矿物对之间的Δ值呈下列关系：$\delta^{34}S_{FeS_2} > \delta^{34}S_{ZnS} > \delta^{34}S_{PbS}$，并有：

$$\left.\begin{aligned} &\Delta_{FeS_2-PbS} = \Delta_{FeS_2-ZnS} + \Delta_{ZnS-PbS} \\ &\Delta_{FeS_2-ZnS}/\Delta_{FeS_2-PbS} = K_1 \\ &\Delta_{FeS_2-ZnS}/\Delta_{ZnS-PbS} = K_2 \end{aligned}\right\} \qquad (5.50)$$

斯密司按上述三对矿物间的Δ值为座标作正三角形图解，如图5.25中的ΔOAB，应用已知成矿温度的矿物对同位素Δ值投点：Δ_{FeS_2-ZnS} 值由OA轴出发作平行OB的直线，Δ_{FeS_2-PbS} 值由OB轴开始作平行AB轴的直线；$\Delta_{ZnS-PbS}$ 值由AB轴投点作平行OA的直线。理想情况下三条直线交于一点，此点位置与平衡温度有关，并且各矿物对温度作图交点落在一条直线OC上。标定OC线上的温度，便可用于未知样品的硫同位素测温。应用三对矿物硫同位素测温法可以进行平衡检验，由三线交会为一点提高测温精度。

表 5.12 硫同位素温度计

共存相：a—b	计温公式	误差 ℃	
		1	2
硫酸盐—黄铜矿	$t=\frac{2.85\times10^3}{(\Delta\pm1)^{1/2}}$ (t>400℃)	±25	±5
	$t=\frac{2.30\times10^3}{(\Delta-6\pm0.5)^{1/2}}$ (t<350℃)	±10	±5
硫酸盐—黄铁矿	$t=\frac{2.76\times10^3}{(\Delta\pm1)^{1/2}}$ (t>400℃)	±25	±5
	$t=\frac{2.16\times10^3}{(\Delta-6\pm0.5)^{1/2}}$ (t<350℃)	±10	±5
黄铁矿—方铅矿	$t=\frac{(1.01\pm0.04)\times10^3}{\Delta^{1/2}}$	±25	±20
闪锌矿—方铅矿(磁黄铁矿)	$t=\frac{(0.85\pm0.03)\times10^3}{\Delta^{1/2}}$	±20	±25
黄铁矿—黄铜矿	$t=\frac{(0.67\pm0.04)\times10^3}{\Delta^{1/2}}$	±35	±40
黄铁矿—磁黄铁矿	$t=\frac{(0.55\pm0.04)\times10^3}{\Delta^{1/2}}$	±40	±55

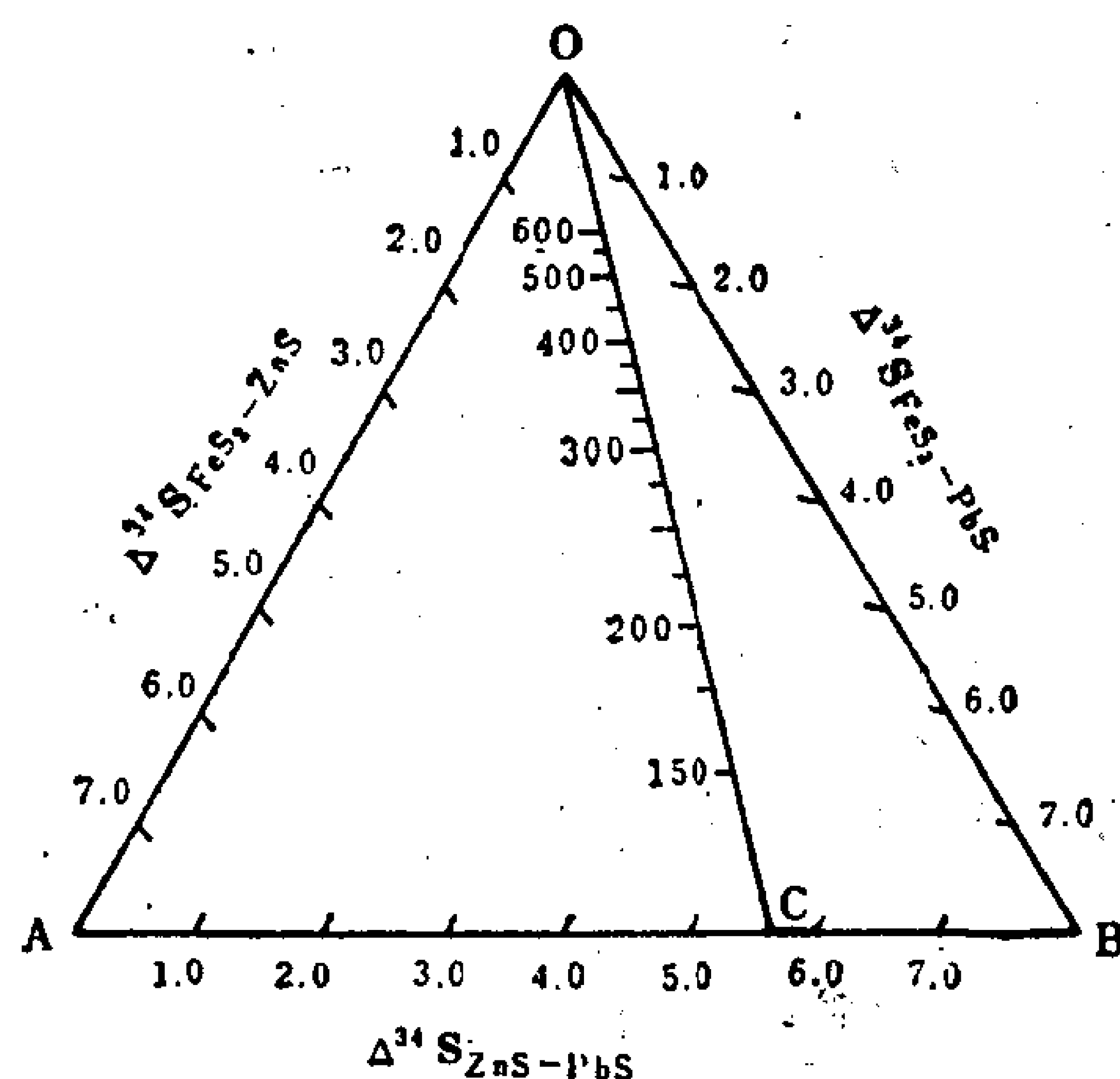


图 5.25 黄铁矿—闪锌矿—方铅矿体系硫同位素温度计[5.15]

5.7 碳同位素地球化学

碳元素在陨石、地深到生物体的自然领域中广泛活动。碳是自然界丰度最大的元素之一，构成有机质的主体。碳有两种稳定同位素：^{12}C—98.89%，^{13}C—1.11%，自然体系中碳同位素分馏可达10%。

5.7.1 碳同位素分馏的控制反应

图5.26为霍福斯统计的自然体系中碳同位素组成。自然界碳的主要同位素分馏反应如下：

1．氧化-还原反应　碳的氧化还原反应发生在强还原条件下，其反应方程为：



$$CH_4+2H_2O \rightleftharpoons CO_2+4H_2$$

该反应在600—150℃范围内分馏系数都很高：据博廷格（1969）$\alpha=1.010—1.035$ 是自然体系碳同位素分馏的主要机制。自然界$CH_4 \rightarrow CO_2$反应可能发生在陨石，岩浆活动，火山喷气，温泉以及有机体系中。结果CO_2富集了^{13}C，CH_4中富集^{12}C。类似分馏反应为石墨$\rightarrow CO_2$，金刚石$\rightarrow CO_2$。元素碳（石墨，金刚石）有介于CH_4和CO_2之间的$\delta^{13}C$值：$-5—-18‰$，（PDB，下同）。

2．平衡分馏反应　水溶液中的$CO_2-HCO_3^--CaCO_3$平衡是地壳中广泛发生的作用，已积累了大量的实验资料（图5.27）。

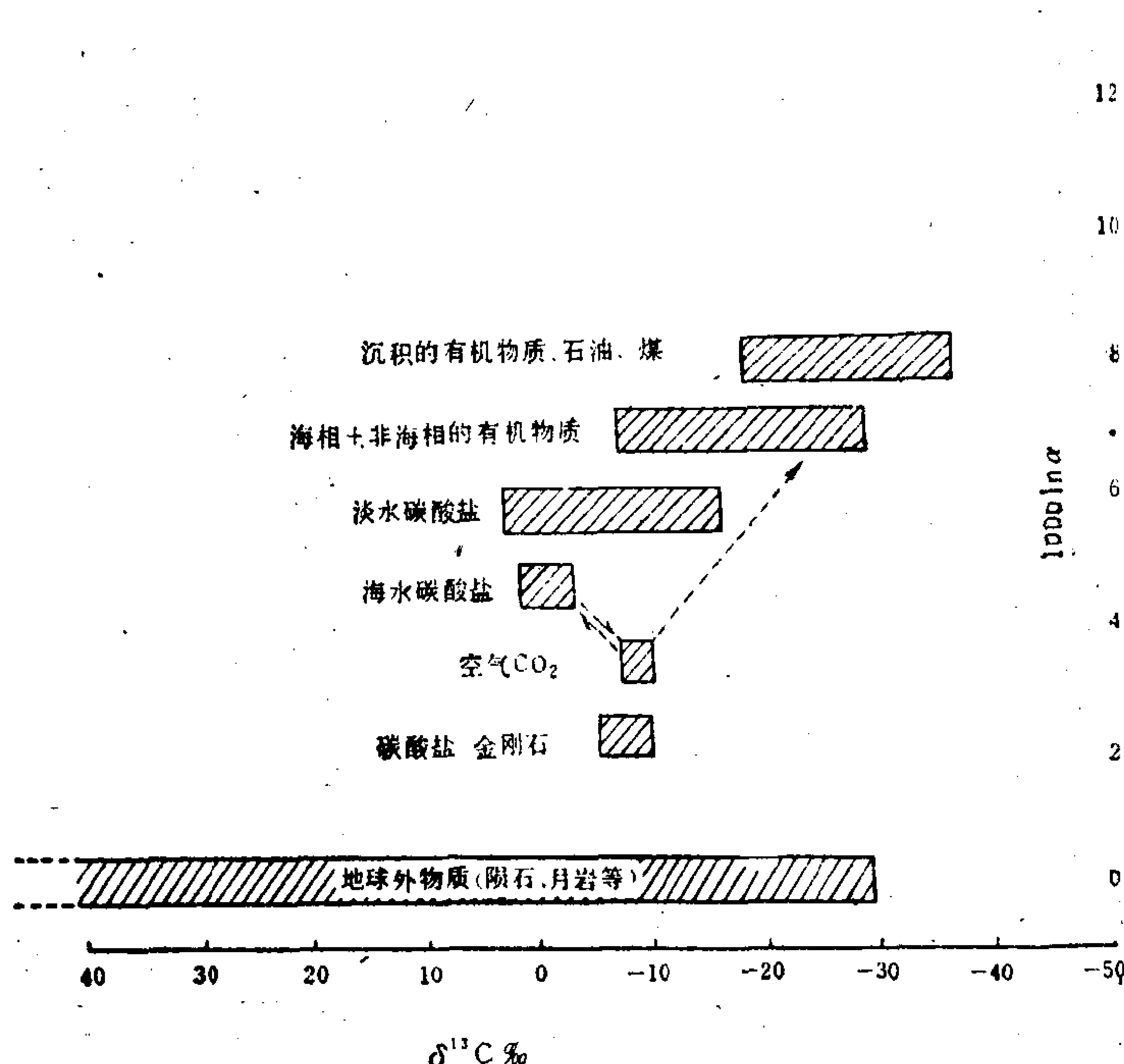


图 5.26　自然体系碳同位素组成（据Hoefs, 1973）

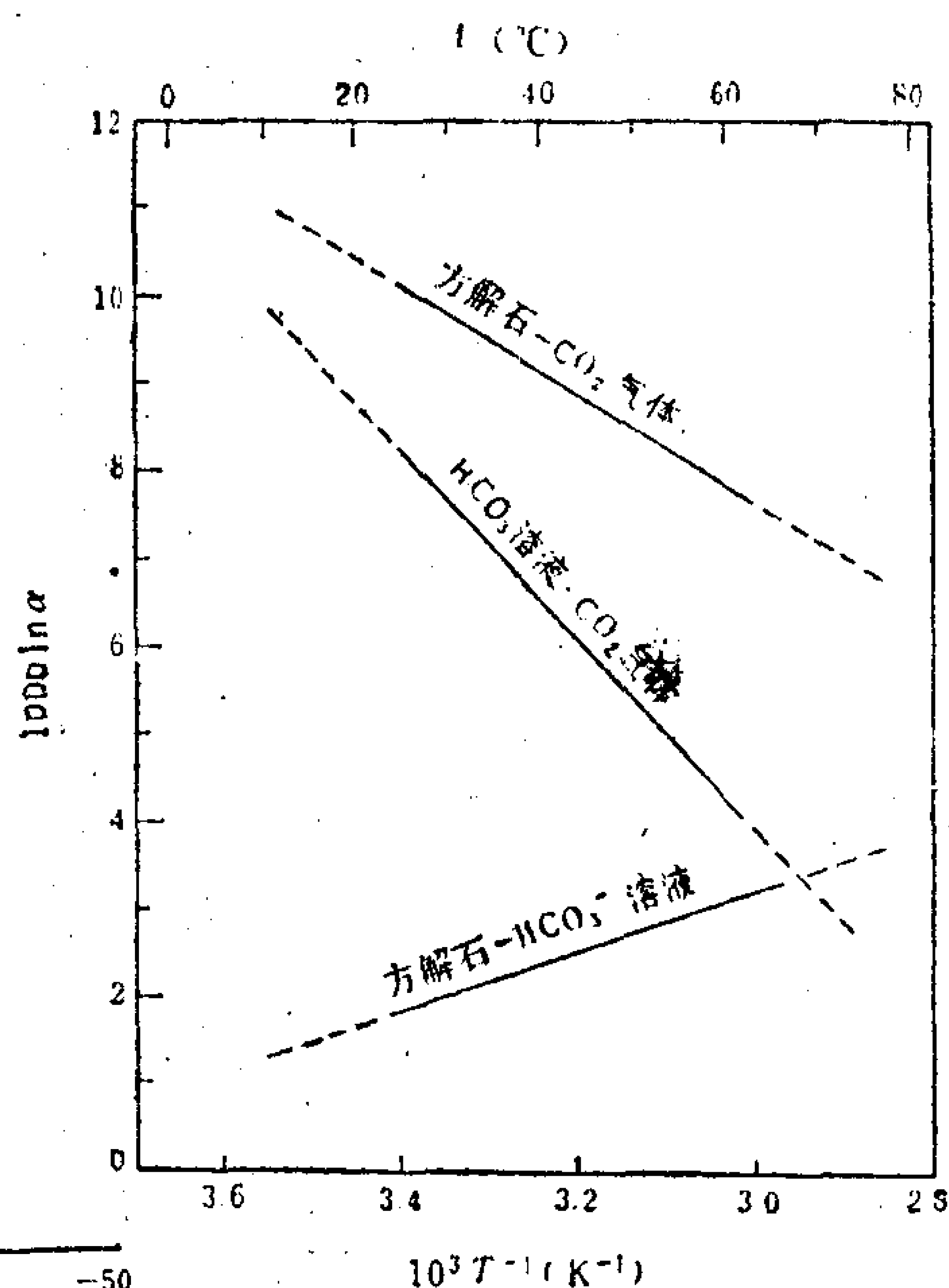
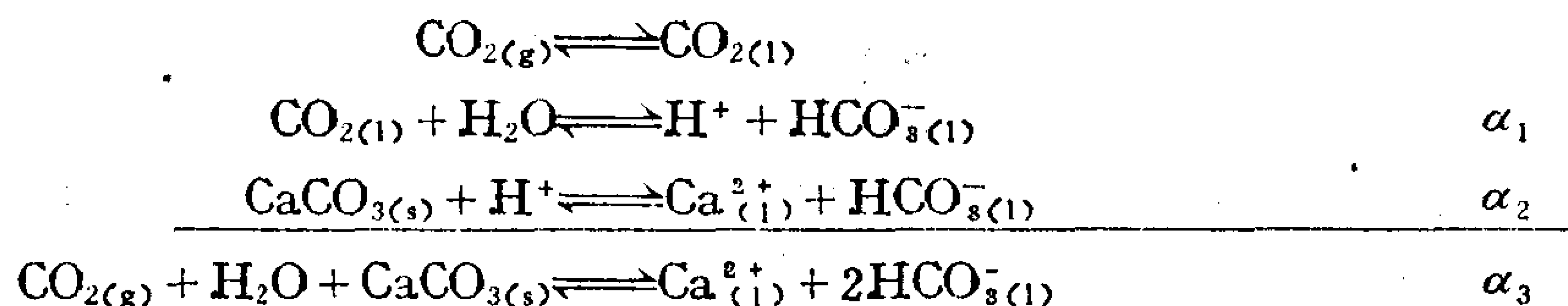


图 5.27　$CO_2-HCO_3^--CaCO_3$体系中碳同位素分馏随温度的变化（据Emrich, 1970）

其反应方程为：



$$CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(l)}$$

$$CO_{2(l)}+H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO^-_{3(l)} \qquad \alpha_1$$

$$CaCO_{3(s)}+H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(l)}+HCO^-_{3(l)} \qquad \alpha_2$$

$$CO_{2(g)}+H_2O+CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(l)}+2HCO^-_{3(l)} \qquad \alpha_3$$

据Emrich，在20℃时，$\alpha_1=1.00838$，$\alpha_2=1.00185$，$\alpha_3=1.01017$。分馏的结果^{13}C富集在HCO_3^-和碳酸盐中。地壳中CO_2和HCO_3^-是普遍存在的流体相。大气圈是一个巨大的CO_2储存库，因此对各种环境形成的碳酸盐起到缓冲作用，致使沉积碳酸盐有相近的$\delta^{13}C$值。

3．光合作用中碳同位素的分馏其反应如下：



$$6CO_2+6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6+6O_2$$

光合作用实质是碳的还原反应。其动力学机制是$^{12}CO_2$比$^{13}CO_2$优先被溶解到细胞质中，优先转化为磷酸甘油酸，植物在夜间呼出的CO_2，比植物总体富集^{13}C。这种碳在植物体中经过三级分馏保存了^{12}C，呼出$^{13}CO_2$(Whelan, 1973)。按大气圈中$\delta^{13}C=-7.0‰$，大多数陆生植物$\delta^{13}C=-24—34‰$，水生植物：$\delta^{13}C=-16—-19‰$，水藻、地衣类$\delta^{13}C=-12—-23‰$。由此，根据沉积物中的有机质碳同位素组成可以推测其为海相或陆相成因。

5.7.2 岩石中碳同位素组成

陨石、月岩及岩浆岩中的碳同位素　碳质球粒陨石含碳达200ppm，碳在陨石和月岩中以五种赋存形式产出：元素碳、碳化物、金属相中的固体溶液、碳酸盐及“有机化合物”。几乎所有地壳中观察到的碳同位素分馏反应在宇宙物质中都可以发生。因此，陨石来源的碳具有宽的同位素组成$\delta^{13}C=-27—+70‰$。这一点与其它轻稳定同位素规律性不同。根据碳的富存状态，同位素组成如下[5,8]：石墨，$\delta^{13}C=-5—-8‰$；镍碳铁石和镍纹石，$\delta^{13}C=-17—-26‰$；碳酸盐；$\delta^{13}C=+40—+70‰$；不溶有机物，$\delta^{13}C=-15—-17‰$；可溶有机物，$\delta^{13}C=-5—-27‰$。此处可以明显看出氧化态碳含有最富的^{13}C，碳化物最富集^{12}C，陨石中碳的绝大部分以元素碳（石墨、金刚石）形式存在。因此，Kaplan等估计陨石的总碳为$\delta^{13}C=-5.6—-18.3‰$。岩浆岩中碳同位素组成变化不大，Галимов给出，由橄榄岩到玄武岩的系列中分散碳的$\delta^{13}C=-20—-27‰$，这与岩浆岩中碳主要以分散状石墨形式存在有关。产于金伯利岩筒中的金刚石的碳同位素组成为$\delta^{13}C=-2.0—-10.0‰$。产于苏联雅库梯各种颜色的金刚石同位素组成为$\delta^{13}C=-5.0—-32.3‰$(Коварский, 1973)。与此同时岩浆岩中的氧化态碳含有更高的^{13}C，氧化态和还原态碳之间有一个较恒定的差值。如据Taylor和Галимов与火成富碱质岩石共生的碳酸岩$\delta^{13}C=-2.0—-8.0‰$。取自岩浆岩包体的CO_2和HCO_3^-，$\delta^{13}C=-18.2—+2.9‰$。

以上资料证明，在高温（1000—1200℃）条件下，碳的不同价态之间发生明显的同位素分馏。除因与生物成因碳混染外，氧化-还原分馏机制可能是更具普遍意义的因素。

沉积碳酸盐的碳同位素组成比较稳定：由寒武纪到第三纪海相碳酸盐$\delta^{13}C\approx0$，并且几乎是恒定不变的，Keith据321个样品平均为0.56±1.55‰。淡水碳酸盐较海相碳酸盐$\delta^{13}C$值变化范围大，且更富集^{12}C（平均$\delta^{13}C=-4.93\pm2.75‰$）。因此，根据碳酸盐的碳同位素成分可以推断其沉积环境。而且有异常富^{12}C的碳酸盐（$\delta^{13}C=-23—-60‰$），认为都是与细菌快速氧化有机碳形成CO_2的产物。沉积岩中的有机碳同样具有低的$\delta^{13}C=-15—-40‰$。

5.7.3 热液体系中碳同位素的分馏

火山喷气和地热泉中含有共存的CO_2和少量CH_4，其中$\delta^{13}C_{CO_2}=-2-28‰$，$\delta^{13}C_{CH_4}=-20—-30‰$，随着碳物质来源不同可以有大的变化范围。一般采自地热区的CO_2，$\delta^{13}C=-2—-8‰$，而来自与熔岩流伴生的CO_2，$\delta^{13}C=-14—-28‰$。证明壳源的CO_2具有接近沉积碳酸盐的$\delta^{13}C$值，而深源的或部分为幔源的CO_2含有更富^{12}C。

热液作用中碳同位素组成的变异　热液作用产物中可能观测到的碳的形式有：方解石，石墨，以及流动相（包体中）的$CO_{2(g)}$，$CH_{4(g)}$，HCO_3^-，CO_3^{2-}等。大本（1972）提出热液矿脉中方解石的$\delta^{13}C$值不能反映热液体系总碳的同位素成分。热液中沉淀出的方解石和石墨的$\delta^{13}C$值随pH、f_{O_2}、T等变化而发生显著改变。大本建立了pH-f_{O_2}相图基础上

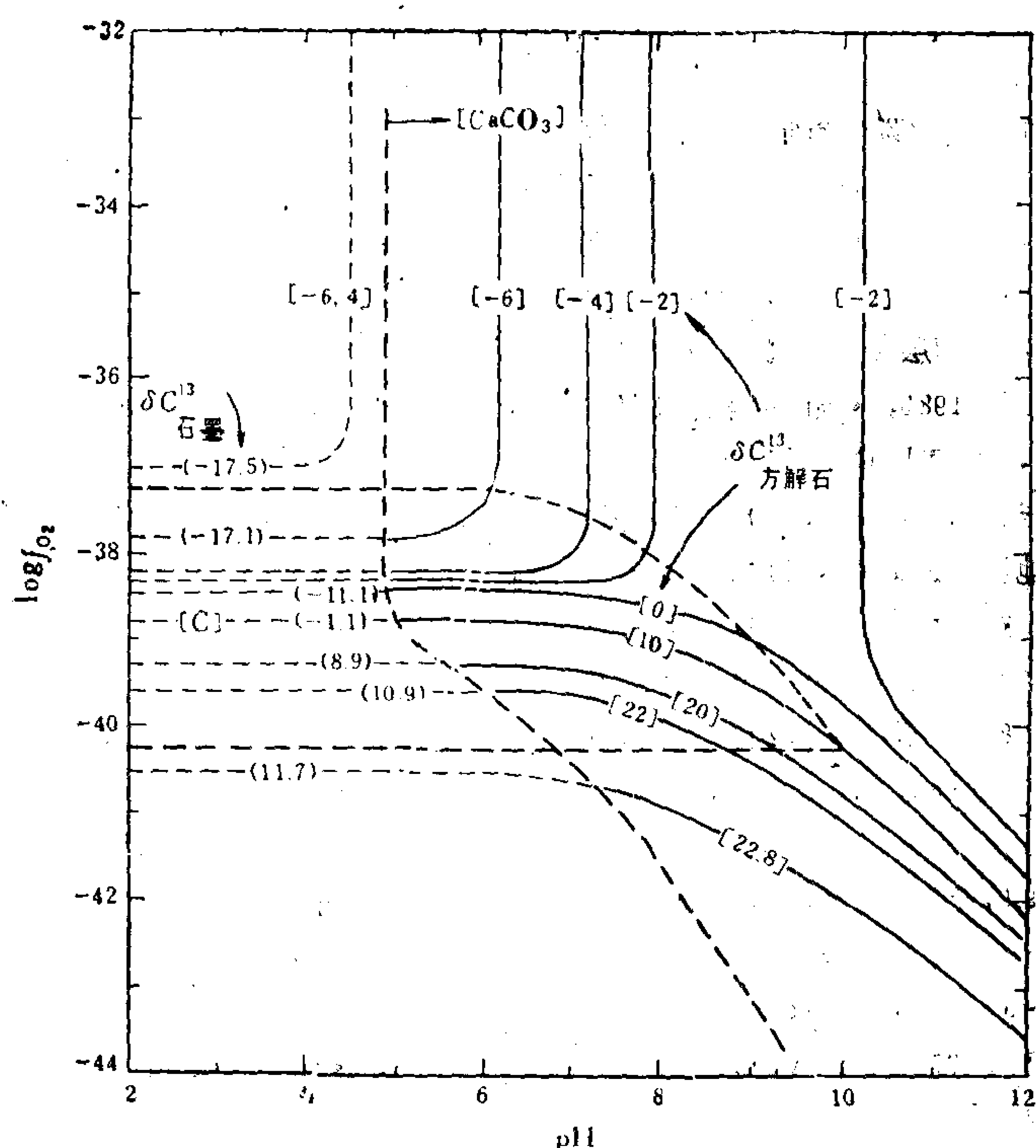


图 5.28 方解石—石墨的δ^{13}C值随pH和f_{O_2}的变化（大本，1972）

的方解石、石墨的δ^{13}C值变化等值线图，如图5.28。计算条件为：$t=250$℃，离子强度$I=1.0$，$\delta^{13}C_{\Sigma C}=-5‰$，总碳浓度＝1mol/公斤水。图中方解石、石墨的稳定场分左右两个区，其碳同位素组成的变化以$f_{O_2}=10^{-37}$为界而不同。在高氧逸度下（$f_{O_2}>10^{-37}$大气压）方解石的δ^{13}C与f_{O_2}无关，仅随pH而改变，为接近于$\delta^{13}C_{\Sigma C}$的值或稍有升高；当$f_{O_2}<10^{-37}$大气压时、方解石的δ^{13}C值随pH增加。而缓慢降低，但随f_{O_2}的降低而迅速增高，此区方解石都具正δ^{13}C值，为强还原条件C-CO_2之间同位素分馏强烈之故。石墨的δ^{13}C值强烈地依赖于f_{O_2}，如图。

在强还原条件下，热液中还可能出现CH_4，因其强烈富集^{12}C，造成共生的方解石或HCO_3^-可以出现异常高的$\delta^{13}C=+29‰$（当$\delta^{13}C_{\Sigma C}=0‰$）。因此，在给定成矿温度，$f_{O_2}$及包体中检出有$CH_4$的条件下，可以根据方解石的$\delta^{13}$C值计算热液体系总碳的$\delta^{13}C_{\Sigma C}$值，从而推断热液的成因。

5.7.4 有机体系中的碳同位素

煤、石油、天然气富集^{12}C可确切证明其生物成因。煤的$\delta^{13}C=-22—-28‰$，平均值为$-25‰$，与现代植物的δ^{13}C值非常接近（$-24—-34‰$）。石油的$\delta^{13}C=-18—-35‰$，平均$-28‰$，石油比现代水生植物富集^{12}C约10%，证明为石油成熟化作用的结果。因此δ^{13}C值可以作为石油成熟度的指标。甲烷的$\delta^{13}C=-40—-70‰$，因此，油气的轻馏分中更富集^{12}C。

主要参考文献

〔5.1〕 G. 福尔，1983，《同位素地质学原理》，科学出版社。

〔5.2〕 宜昌地质矿产研究所，1979，《铅同位素地质研究的基本问题》，地质出版社。

〔5.3〕 张理刚，1985，《稳定同位素在地质科学中的应用》，陕西科学技术出版社。

〔5.4〕 许荣华、张宗清、宋鸿彬，1985，《稀土地球化学和同位素地质新方法》，地质出版社。

〔5.5〕 陈好寿，1983，我国层控多金属矿床的铅硫同位素研究，《矿床地质》，N. 3。

〔5.6〕 陈锦石、陈文正，1983，《碳同位素地质学概论》，地质出版社。

〔5.7〕 丁悌平，1980，《氢氧同位素地球化学》，地质出版社。

〔5.8〕 大本，1972，热液矿床中硫和碳的同位素系统，《稳定同位素地质译文集》地质出版社，1974。

〔5.9〕 《全国同位素地质会议文集》，第二集，1979，地质出版社。

〔5.10〕 《氧同位素地球化学译文集》，1978，科学技术文献出版社。

〔5.11〕 格里年科，1980，《硫同位素地球化学》，科学出版社。

〔5.12〕 范嗣昆等，1986，中国前寒武纪同位素地质年表，《地球化学文集》，科学出版社。

〔5.13〕 Doe, B. and Zartman, R. E., 1979, Plumbotectonics the Phanerozoic《Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits》2nd ed

〔5.14〕 Hoefs, J., 1980, Stable Isotope Geochemistrg Springer-Verlag

〔5.15〕 Shcherbak, N. P. et al, 1984, Age and Evolution of the Early Precambrian Continental Crust of the Ukranian Shield, 《Archean Geochemistry》

〔5.16〕 Dodson, M. H., 1979, Archean Geochronology, 《Lecturein Isotope Geology》 Springer-Verlag

〔5.17〕 Bel'kov, I. V., Batieva, I. D., 1984, The Oldest Crust of the Baltic Shield: Composition, age and Genetic Features, 《Proceedings of the 27th Intern. Geol. Congrees》, Vol. S

〔5.18〕 Zartman, R. E., 1984, Lead, Strontium, and Neodymium Isotopic Characteri3ation of Mineral Deposits Relative to their Geologic Environments. 《Proceedings of 27-th Internat. Geol. Congress》Vol. 12.

〔5.19〕 Соьотович, Э, В., 1982, Справочник по изотопной геохимии Энергоиздат Москва

〔5.20〕 СБ. Геохимия радиогенных изотопов на ранних стадиях эволюции земли, 1983, Издательство"Наука"Москва

第六章　常温水-岩体系地球化学

研究元素在地球范围内的迁移、循环和演化是地球化学的核心任务。板块构造理论把地球物质的运动纳入全球统一的动力学模型，板块理论与地球化学资料相结合有可能定量地描述地球物质的循环和演化。普雷斯（F. Press, 1984）等把地球比喻为一个巨大的化学反应槽（chemical reaction chamber），由两个分槽构成：一个在地球内部，叫热槽；另一个在外部，叫冷槽；两个槽之间的传送带则是构造运动、火山和热液活动。本书根据元素迁移的环境条件及主导介质性质把地质作用划分为三种地球化学体系进行讨论：常温水-岩体系；高温水-岩体系和硅酸盐熔融体系。

本章重点研究"外生的或低温的有水参与的地球化学"（R. M. Garrels），包括在地球表面大气圈、生物圈、海洋和水体中以及与其接触的岩石间所发生的化学反应，其中尤以发生在各个界面之间的作用更为重要，统称为常温水-岩体系地球化学。

6.1　地表富水环境的地球化学作用

地球表面是地球内部热能与太阳能联合影响控制的地带，各种外生地质作用以太阳能驱动力为主。地球外圈水高度富集，并主要呈液态存在，是构成元素表生迁移的重要因素。常温富水环境对原生岩石的改造是表生地球化学作用的基本课题。

6.1.1　地表环境与地球化学储存库

1. 地表物理化学环境　表生作用发生在地球的岩石圈、水圈、大气圈和生物圈各界面的交错重叠带内，简化如图 6.1 示。图示岩石圈表层与地球的外圈流体相（大气、水、生物）反应发生物质交换，形成各种产状的沉积岩，同时也不断地改变着外圈的物质成分和结构，构成复杂的表生地球化学体系。

表生水-岩体系的主要物理化学条件特征归结如下：

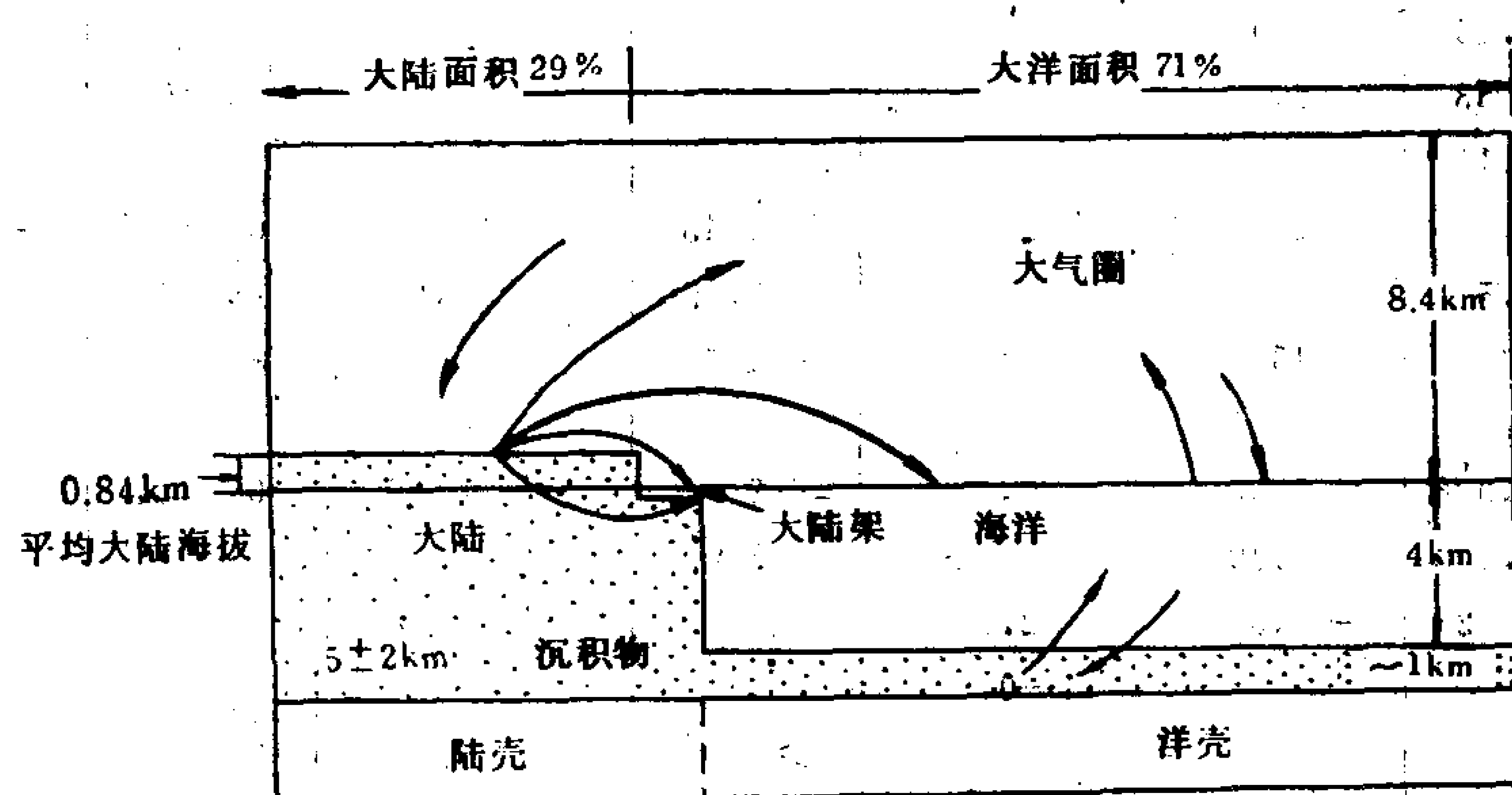


图 6.1　表生循环的主要地球化学储存库及其物质交换

（据Lerman, 1979）

1）低而速变的温度：地表温度变化幅度为－75—＋85℃；某些近地表环境，如成岩作用带的温度可达100—200℃，因此表生环境总温差达300℃。由于外生地质循环主要受太阳能源驱动，因此，昼夜及季节性气温迅速变化的影响是一种重要因素。

2）低压：表生作用大多数发生在101325—2026500Pa总压范围内，深海和成岩作用可达5066250—50662500Pa。

3）富氧和充足的CO_2环境：大气圈$p_{O_2}=21278.25Pa$，$p_{CO_2}=30.40Pa$；在与大气接触的界面上有无限供给的氧化剂和碳酸。

4）过量水体系：表生环境是水圈和岩石圈重叠带；这里水＞岩，水-岩的充分接触和物质交换使水含有丰富的作用剂：O_2、CO_2、H^+、OH^-及各种电解质盐类；水构成各种表生反应的介质，又是良好的溶剂和搬运剂。水-岩反应在地表地球化学作用中有典型意义。

5）生物和有机质参加的体系（详见第九章）。

6）胶体体系发育：物质颗粒的分散相化是表生地球化学作用的特点之一，在水媒作用下形成广泛发育的、几乎为表生环境所特有的胶体体系。物质呈胶体状态对元素的迁移活动有重要意义。

2. 地球化学储存库 为研究元素在地表环境下迁移活动机制，对其物理化学条件还可以进一步划分，以地质圈为基础把地表环境细分为几个地球化学储存库（Geochemical reservoirs）。划分的意义在于各储存库的化学成分及物质状态不同，储存库之间的界面是元素表生迁移的化学反应面。同时各储存库又是元素循环历史中某一阶段的聚集体，特别是那些表生作用的主要作用剂，如O_2、H_2O、CO_2、Si、Al等集中于某一储存库中，成为元素表生迁移的重要控制因素。表6.1汇集了地表环境中几个主要地球化学储存库的元素成分和化学环境资料，其空间相互关系和总体分布范围示于图6.1中。

各储存库之间的界面是条件截然改变、表生化学反应最强烈的地段，远离界面向下反

表 6.1 主要地球化学储存库的物理化学特征

成 分	陆 壳	洋 壳	沉积物	孔隙水	海 水	河 水	有机圈	大气圈
O	46.4		47.6		～86	86	77.9	20.95
Si	28.15	23.1	24.4		0.003	0.0006	0.009	
Fe	5.63	8.16	3.79	10^{-4}	10^{-6}	4×10^{-6}	0.0027	
Ca	4.15	8.08	7.86	0.22	0.04	10^{-3}	0.58	
Na	2.50	2.08	1.36	1.43	1.08	6×10^{-4}	—0.02	
K	2.5	0.125	2.0	0.056	0.04	2×10^{-4}	1.70	
重金属	$—10^{-3}$	$—10^{-4}$	$—10^{-3}$	$—10^{-5}$	$—10^{-8}$	$—10^{-8}$	$—10^{-4}$	
H	0.14	—0.10	1.11	—10	10.70		8.72	trac
S	0.026	0.03	0.62	—0.012	0.09	0.0004	1.04	
Cl	0.013	0.005	0.83	2.69	1.94	0.0007	0.07	
$C(CO_2)$	0.02	—0.02	2.91	0.029	0.28	0.006		0.031
有机碳			n—0.n				11.34	
离子强度				＞1	0.7	0.0001		
pH				7.5	8.2	—7	＜7	
p_{O_2}(Pa)	低	低	$0.3—10\times10^{-30}$	$—10^{-29}$	$0.3—10\times10^{-30}$	3200	$<10^{-29}$	21300

（据各方面资料综合，含量单位为%）

应强度减弱，造成表生地球化学作用的垂直分带性和按反应发育程度区分的阶段性。以下几个分界面具有最重要的意义：

1）气—水—岩界面：发育在大陆地表，大气、地表水与岩石接触并发生反应，经常有生物及有机质发育，如各种风化壳。

2）气—水界面：指大气与各种地表水的接触面，大气中的O_2和CO_2溶解于水，使地表水具有氧化和酸性特征。海洋和湖水随深度增大氧化性质减弱，表现出垂直分带性。

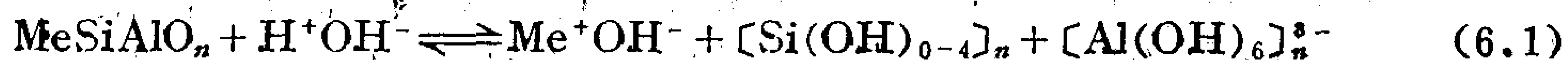
3）水-沉积物界面：新鲜沉积物中含有大量的孔隙水，其化学成分和性质与盆地底层水不同，发生一系列的成岩反应。

此外，还有水-海底喷发岩界面，如海水与大洋中脊玄武岩之间的蚀变反应；水-生物界面；生物-岩石界面等都有各自的地球化学特征。地球表面各地球化学储存库的总质量及其间的物质交换，受全球性更大一级动力控制，如海陆升降运动，而对于地球化学中考查的个别元素或组分的行为则构成各种介质环境。

6.1.2 表生反应类型和反应特征

1. 反应类型及反应总体进行方向　地球深部形成的岩石、矿物进入地表带以后变得不稳定，在各种作用剂改造下岩石分解，元素重新组合建立新的平衡。

1）水解反应：在表生带的各种化学反应中，水解占据首位。水解为水的电离产生的H^+、OH^-与矿物离子之间发生交换的反应。对于硅酸盐矿物，尤其是长石水解是最特征的反应。硅酸盐的水解反应可以表示如下：



$$MeSiAlO_n + H^+OH^- \rightleftharpoons Me^+OH^- + [Si(OH)_{0-4}]_n + [Al(OH)_6]_n^{3-} \quad (6.1)$$

或者：



$$Al(OH)_3 + (MeH)Al^oSiAl^tO_n$$

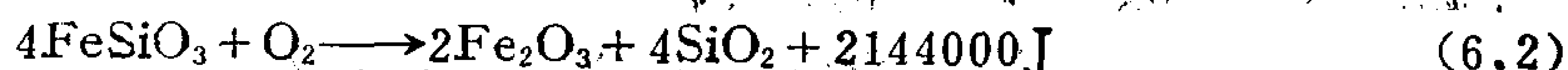
其中n表示不固定的原子比值，o指八面体配位，t指四面体配位，Me表示金属阳离子；Al类质同象代替Si，这种Al在上式中被写在Si和O之间。络合物$[Si(OH)_{0-4}]_n$为具有一定聚合程度的SiO_2群，其中随着聚合程度的不同，Si相对于OH^-离子的配位数变化于0到4之间。反应式右边最后一项$(Me,H)Al^oSiAl^tO_n$可以是粘土矿物和沸石类矿物。例如，长石发生水解反应而形成高岭石：



$$2K[AlSi_3O_8] + 3H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 4SiO_2$$

反应中，H^+离子起着决定性的作用，它将金属（K^+、Na^+、Ca^{2+}等）排挤出铝硅酸盐，从而破坏了矿物的晶格构造。水解后OH^-离子与阳离子一起通过地面水流进入海水，使后者的碱度增大，而同铝硅酸阴离子结合的H^+离子则进入粘土矿物，这些粘土矿物一般都是难溶解的弱酸性物质。因此，总体上可以说，水解反应的酸性部分聚集于大陆的表面，而碱性部分进入海洋。

2）氧化反应和还原反应　地表氧化反应主要是在溶解着游离氧的水介质中发生，是导致含低价铁的硅酸盐和硫化物分解的重要过程。当含铁（Fe^{2+}）硅酸盐氧化时，终将形成含三价铁的水化的分解产物。在表生带中氧化基本都为放热反应：



$$4FeSiO_3 + O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 4SiO_2 + 2144000J \quad (6.2)$$

因为铁的氧化能量相当大，致使它对氧化过程十分敏感。当硅酸盐晶格中与硅氧四面体结合的铁同氧化合形成氧化物时，硅酸盐矿物的构造即行瓦解。

在所有矿物中硫化物是最易于发生氧化的矿物。例如，铁的硫化物（磁黄铁矿、黄铁

矿、白铁矿）通过氧化转变为铁的硫酸盐，方铅矿（PbS）转变为铅矾（$PbSO_4$）等等。在含硫和含碳的岩石中，可以发生S和C的氧化，这种反应也属放热反应：



$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 + 293000J$$



$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 395000J$$

SO_2 溶解于水，形成亚硫酸，进而形成硫酸：

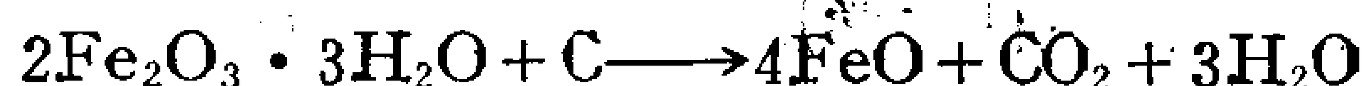


$$O_2 + 2SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_3$$

CO_2溶于水则形成碳酸(H_2CO_3)。

在自然水体深部以及土壤和风化壳剖面的某些层位中，由于种种原因缺氧时，就会发生还原反应。还原反应常受有机物质和微生物（细菌）活动的控制。有机物质在分解过程中，不仅消耗着游离氧，而且还与化学上呈结合状态的氧相化合，从而造成缺氧的还原环境。某些细菌为了生活的必需，而直接从自然界的有机和无机化合物中吸取氧，同样导致还原条件。

风化带中最广泛出现的是三价铁的氧化物转化为亚铁化合物的还原反应。结果铁进入含碳酸的溶液，呈$Fe(HCO_3)_2$的形式，以后在CO_2丧失的情况下，再呈$FeCO_3$（菱铁矿）沉淀下来。铁的化合物被有机质还原的反应可表示如下：



$$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + C \longrightarrow 4FeO + CO_2 + 3H_2O$$



$$FeO + CO_2 \longrightarrow FeCO_3$$

硫酸盐还原反应同样与有机物质和细菌活动有关，细菌起催化剂作用。近二十年来，对于细菌参与氧化和还原反应的问题，已进行了许多研究工作。目前已发现的能起还原作用的细菌为Desulforibrio和Desulfomaculumi 等，均属厌氧生物，通过细菌的生活活动能把SO_4^{2-}还原为H_2S：



$$SO_4^{2-} + 8e + 10H^+ \longrightarrow H_2S + 4H_2O \qquad (6.3)$$

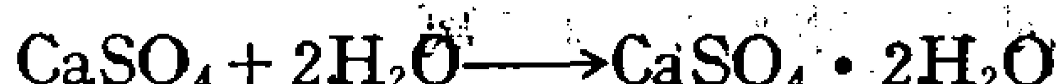
溶液中的大多数金属离子与H_2S作用，都能生成硫化物。表生带中许多金属硫化物的形成很可能都经过细菌还原方式。

3）水合作用：水合作用是指把水分子结合到矿物晶格中的过程。最常见的水合作用的例子是：



$$Fe_2O_3 + nH_2O \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot nH_2O \qquad (6.4)$$

赤铁矿　　水赤铁矿



$$CaSO_4 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

硬石膏　　石膏

水合过程常常增大物质的体积。例如在由硬石膏形成石膏时，体积增大30%。在吸收水的情况下蛭石的体积增大尤为强烈。

4）碳酸盐化：碳酸（CO_3）$^{2-}$和重碳酸（HCO_3）$^-$离子与矿物和岩石互相作用则引起碳酸盐化。结果矿物部分地或全部地溶解，含于其中的金属则转变为碳酸盐。碳酸可以溶解二价金属(Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+})的碳酸盐：



$$CaCO_3 + H_2CO_3 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

硅酸盐水解时，常常都伴随碳酸的作用。

4）阳离子交换反应　吸附于矿物中的一种或几种阳离子被其它阳离子替换而不破坏或改变矿物结构的过程，谓之阳离子交换反应。许多粘土矿物，尤其是蒙脱石具有较大的

阳离子交换性能。在这些矿物中阳离子被吸附于构造层之间，它们与矿物构造层以很低的能量连结着，因此很容易进行交换。例如，在风化壳中当含硫酸钙或镁的溶液同已吸附有Na^+的海成粘土岩相遇时，发生如下的阳离子交换反应：



$$\boxed{粘土}-2Na^+ + CaSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + \boxed{粘土}-Ca^{2+} \quad (6.5)$$

结果钠由粘土胶粒转入溶液，使水变为含Na_2SO_4的水溶液，而粘土岩由典型的海相含钠型转变为典型的陆相钙镁型。

离子交换反应对次生分散晕的形成具有重要作用，例如在土壤、粘土和含胶体的其它疏松沉积物中，当有含某种元素（铜和镍等）的溶液滤过时，便发生交换反应，结果成矿元素在疏松沉积物中被吸附，而土壤和粘土中的吸附性阳离子进入溶液，形成铜和镍等次生晕。

此外，还应包括溶解反应、胶体分散作用、沉淀作用、交代反应等等。由上列几组反应特征可以看出，表生反应的总体进行方向是向着氧化、碳酸化和富水化方向发展；由于加入流体相成分使岩石和矿物的体积增大，比重变小，作用结果高温环境形成的无水的复杂硅酸盐矿物变为富含挥发分的简单化合物。

2. 表生地球化学作用的动力学特征　对地表风化、搬运、沉积过程进行动力学研究有助于深入认识元素表生迁移的机制。外生地质环境的一个突出特征是由外营力驱动的大规模水平方向的物质流动，如河流、冰川、风力的搬运作用，这些作用进行迅速，搬运距离远，致使元素有可能以机械搬运方式迅速离开原地进入一个新的地球化学储存库；这些因素无疑对元素的迁移性质及化学反应的进行程度产生非常重要的影响。因此研究表生元素迁移应从外营力动力学因素与化学反应速率两方面的关系进行分析。表生产物与环境之间的平衡性（地质学上称为成熟度）、风化反应的彻底性有重要的地球化学意义。一些研究者指出，常温条件下表生化学反应，如水解作用进行缓慢，在快速剥蚀和搬运作用下有可能迅速沉积和埋藏，不平衡态是表生反应多见的现象。

近期的研究已积累了一些表生过程的速率资料。如据里尔曼（1979）综合：地表水流速为$10^5—10^8$m/a，地下水运动速率：$1—10^2$m/a；颗粒在水中沉淀的速率为$10^2—10^4$m/a；海、湖水域物质沉积速率：$10^{-6}—10^{-3}$m/a；海底扩张速率10^{-2}m/a；温带气候中等起伏山区剥蚀速率$n\times10^{-3}$m/a等。表生化学反应速率也积累了一些实验和观察资料。克莱顿（Clayton, J. L., 1986）根据对爱达荷西南地区花岗岩基的观察由斜长石风化变为高岭石的速率平均为2.67kg/km^2·a（0.73—5.04kg/km^2·a），大约每年剥蚀下切为0.01mm。托马斯等（1986）计算中欧片麻岩分布区风化速率为23—38g/m^2·a。据戴维德（David, P. D., 1986）研究美国西北部太平洋沿岸区化学风化速率为18.6—98t/km^2·a，平均为34t/km^2·a，大约平均每年剥蚀下切0.013mm。非晶质SiO_2达到溶解平衡大约需数星期时间，硅胶体凝聚需要数个月。

总体讲水溶液中的离子反应是迅速发生的，因此可以认为，化学沉积作用已达到与环境的平衡；胶体反应如$Al(OH)_3$、$Fe(OH)_3$、SiO_2、MnO_2等沉积也进行得足够迅速，基本可认为达到平衡。但水解反应进行较慢，属于扩散控制型反应。沃拉斯特和赫格森认为长石在风化过程中，形成的产物$Al(OH)_3$成为颗粒表面的保护层，其后水解作用速率受溶出物质Na^+、K^+、H_4SiO_4等扩散通过$Al(OH)_3$层的速率控制，称为扩散控制型反应。经测定一些离子通过保护层的扩散系数$D=10^{-14}$cm/s，而在水溶液中的扩散系数为10^{-5}cm^2/s

级次；因此保护层效应大大阻滞了长石的风化速率。据此计算一个剥露于岩体表面的长石晶体，在与地表水充分接触的环境中大约需经200年才能把厚为2mm的长石表面风化形成高岭石。一颗直径为1mm的长石碎屑也大约需要同样时间达到水解平衡。考虑到距海盆地100km的风化源地的碎屑大约经1年时间便可搬运到海盆地中沉积。因此，长石颗粒有可能未发生明显水解作用而被沉积，如果堆积和海盆下沉的速率足够快，有可能形成长石砂岩并长期保存。

6.1.3 胶体体系的地球化学

物质细分散相化也是表生地球化学作用特征之一，胶体分散态是物质的一种赋存状态。当质点处于粒径为10^{-3}—10^{-6}mm的细分散状态时，就会表现出不同于宏观颗粒的许多物理化学性质，分散相质点与分散媒结合构成胶体体系。自然界，特别在表生环境中，广泛发育胶态体系，其最突出的地球化学意义在于胶体使难于迁移的元素可以呈胶态活动搬运，同时胶体又可以在稀薄的溶液中捕捉微量离子使之沉淀并达到一定程度的富集。

1. 地壳中的胶体及其性质　在自然界可以通过分散或合成两种方式形成胶体。广泛存在于大城市及工业区上空的气溶胶是分散法形成胶体的实例。据统计低层大气中飘尘浓度值为0.5—0.01mg/m^3，飘尘颗粒粒径为10^{-8}—10^{-3}mm，主要由工业粉尘、耕作及风沙形成。微粒物质在空气中随气流飘浮达数年不致沉落，对人类健康造成严重的危害。

自然合成法形成的胶体可以用还原金溶液说明，在含金化合物（如$AuCl_3$）溶液中加入还原剂，则形成胶体粒径（10^{-6}—10^{-3}）的自然金微粒飘浮于溶液中，溶液染成亮红色，称为“红金”(ruby gold)。因此，呈真溶液迁移，形成胶体颗粒沉淀可能是一部分脉状金矿的成矿机制。真溶液→胶态，胶体→晶质是互相转化的。胶态构成元素迁移过程中的一个环节。

地表环境、构造运动、火山喷发、物理和化学风化、生物营力、以及丰富的水、气流体相都是形成胶体的有利条件。地表发育的胶体体系为水媒含有固态分散相的胶体。

2. 胶体质点的结构　溶质、分散相和悬浮体的性质差别列入表6.2。

表 6.2　质点的粒径与其性质的关系

流体性质	质点	粒径 (mm)	相态	性质
真溶液	溶质	$<10^{-6}$	均匀单相系	均一，稳定，透过半透膜
胶体	分散相	10^{-3}—10^{-6}	显微多相系	均一，稳定，不能过半透膜
悬浊液	悬浮体	$>10^{-3}$	多相系	不均一，迅速沉淀

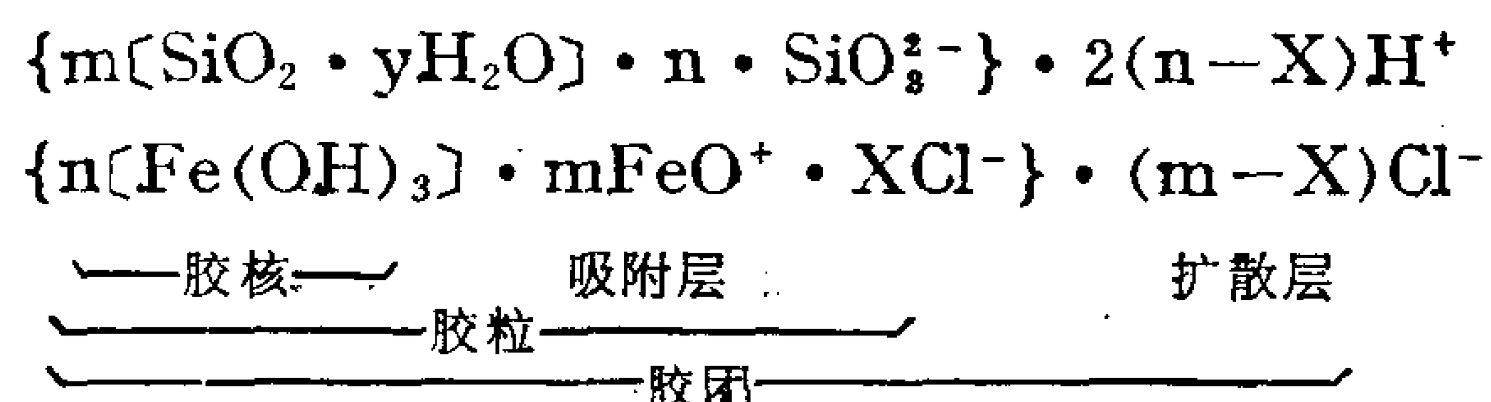
分散相质点比分子大10—1000倍，是由数千至数万个原子构成的微小的晶体碎屑。当一个矿物颗粒被粉碎到粒径为10^{-5}mm大小时，其比表面积比宏观颗粒增大约600万倍，因此大大地增大了物质的表面能。胶体颗粒比表面积的增大产生两种物理效应：一方面质点表面造成不平衡的电荷，有吸引溶液中异号离子的作用；另一方面由于质量微小，带有相同电荷的质点间的斥力可能抵销质点的重力以致不发生沉淀。由此，使胶体体系具备稳定流体的性质并携带分散相迁移。

胶体质点带电荷，使它具有离子的性质，处于水溶相中活动，这一特征正是导致难溶

的矿物呈胶体状态在水溶液中迁移搬运的原因，如 SiO_2、Fe_2O_3 及粘土矿物等。但胶体质点的电荷不是质点所固有的，而是在一定条件下附加的。为说明这点有必要解析胶体质点（胶粒）的结构：一个胶粒是由胶核和外围吸附层构成的，其结构如下：

$$\{m[SiO_2 \cdot yH_2O] \cdot n \cdot SiO_3^{2-}\} \cdot 2(n-X)H^+$$

$$\{n[Fe(OH)_3] \cdot mFeO^+ \cdot XCl^-\} \cdot (m-X)Cl^-$$



胶体质点的核心是一个内部电性平衡的矿物微粒，其表面因棱角上电荷的局部不均衡吸附着体系内多余的构成晶粒成分的离子，称为吸附层，使颗粒带电荷。由胶核和吸附层构成的质点称为胶粒；带有附加电荷的胶粒在水媒介中被异号离子及水偶极分子包围，构成一个胶团，外层异号离子层称为扩散层。胶团的上述特征也称为“电双层”结构。

胶体质点的结构特征圆满地解释了胶体体系的性质和行为：

1）胶体质点（指胶粒）带有电荷，但又不是固定不变的。因为荷电的性质是由体系中含有多余的构成胶粒成分的离子决定的，因此同一种胶核处在不同的环境中可以荷正电也可能带负电，如 $Fe(OH)_3$ 胶体就有荷正、负两种电荷的情况。

2）具有相同成分的胶体质点荷有同样电荷，质点间相互排斥，保持分散体系的稳定性不致沉落。具有两种成分的胶体，如果荷两种相反电荷，则两种质点相互吸引导致胶体的凝聚作用。

3）为平衡胶粒的电荷发生胶体体系对离子的吸附作用及离子交换。

胶体质点表面能的有限量决定了吸附作用的饱和性；同时，胶体溶液中加入大量强电解质将会中和电荷使胶粒凝聚。

地壳中发育的胶体分为正、负两种，负胶体相对分布更广泛：

表 6.3 自然胶体的荷电性质

正 胶 体	负 胶 体
Al、Fe 等氢氧化物	硫化物
TiO_2、ZrO_2	SiO_2，粘土矿物
ThO_2	MnO_2、SnO_2
碳酸盐	自然S、As、Au、Pb
	$Fe(OH)_3$
	腐植酸

负胶体吸附溶液中的正离子，如 MnO_2 胶体吸附Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Li、K、Ba、Tl等多种阳离子，构成这类元素在沉积锰矿石中的特征组合。$Fe_2O_3^{n+}$ 胶体则主要吸附呈酸根阴离子存在的元素，如 HVO_4^{2-}、$H_2VO_4^-$、CrO_4^{2-}、PO_4^{3-}、AsO_4^{3-}、GeO_4^{4-}等。

3．吸附作用与吸附等温线　据弗伦德利赫实验证明，离子在胶体表面的吸附作用服从下列经验式：

$$X/M = Kc^{\frac{1}{n}}, \quad n \geq 1 \tag{6.6}$$

即单位面积上吸附离子的摩尔数与溶液中该离子浓度的 $c^{\frac{1}{n}}$ 成正比。K 和 n 是与吸附剂和

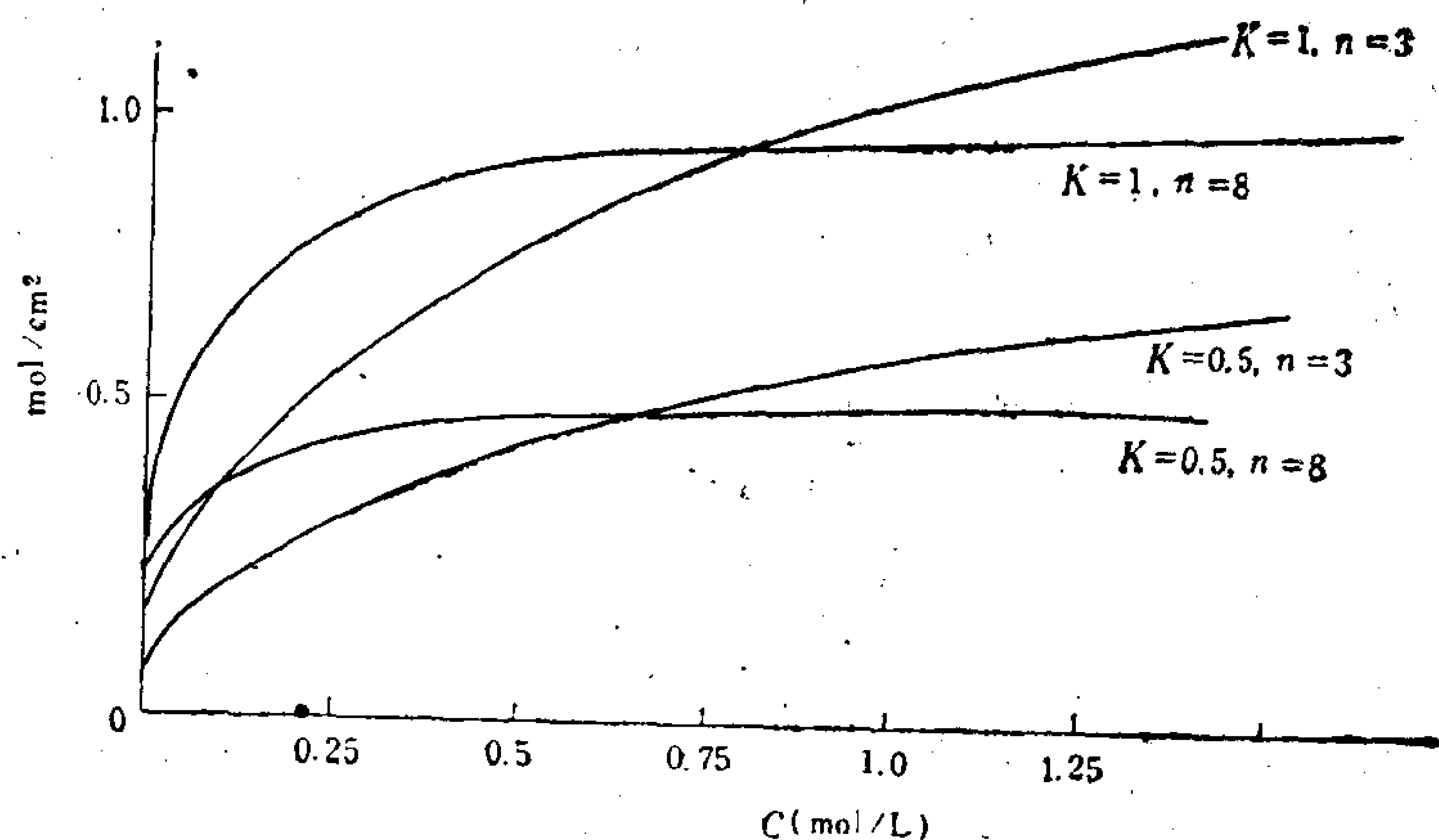


图 6.2 吸附等温线

(据 Frenddlech, 1948)

离子性质有关的参数。$n \geqslant 1$。如图 6.2。式(6.6)中X/M的单位为mol/cm^2，代表吸附作用的强度。当 $n=1$，则吸附强度与溶液中离子浓度呈简单正比关系，自然界极少见，表明吸附强度不可能无限增高。一般$n>1$，$n=3$、8、10、20等。

式(6.6)和吸附曲线表明，胶体质点的吸附强度与离子的浓度有关。在低浓度区间$c<0.5$ mol/L，大体成简单正比关系，即随 c 增高X提高，服从质量作用定律。当离子浓度达到一定限度以上，吸附量将不再提高而达到一定的饱和限。因此胶体吸附作用是有限度的，这与胶体质点表面能的限度有关。如伊利石吸附离子的能力为10—40mmol/100g，而高岭石仅为 5—15 mmol/100g。吸附饱和性的地球化学意义是，对常量元素讲吸附作用导致分散，而对微量元素，吸附结果形成一定程度的富集，如图 6.2 示，在曲线的起始部分溶液中离子浓度尽管很低(<0.25mol/L)，但胶体质点上的吸附量可达 0.5—1mol/cm^2，吸附作用为富集过程，对某些微量元素讲可能达到异常的甚至工业利用价值的富集。

吸附剂的吸附能力和阳离子交换能力在实际工作中有重要意义。如表 6.4 示，高岭石的离子交换能力远低于蒙脱石。所以土壤类型和粘土矿物成分不同对次生晕的发育和金属的富集有重要影响；蒙脱石、蛭石成分的土壤吸附离子的能力最强，起强化异常的作用，另一类粘土矿物构成的土壤则有弱化异常的性质。在评价次生晕异常时应予以充分考虑。

表 6.4 某些粘土矿物及土壤的离子交换能力 (mmol/100g)

粘土矿物	离子交换能力	土　　壤	离子交换能力
高岭石	3—15	土壤的有机部分	150—500
埃洛石	50—50	灰化土(美国)	2—25
蒙脱石	80—150	黑钙土(苏联)	30—60
伊利石	10—40	黑色"棉布"(印度)	50—80
绿泥石	10—40	潜育土(赞比亚)	15—25
蛭　石	100—150		

据：娲菲(Joffe, 1949)，格列姆(Grim, 1953)，戈维特(Govett, 1958)等。

4．吸附作用机制与离子交换　离子在胶体质点表面上的吸附可以有几种不同的作用力，其牢固程度大不相同。因此，离子处于吸附状态也还有不同的存在形式。主要的结合力区分如下：

1）表面吸附：也称为吸着作用，由范德华力维系，发生在晶粒及胶体颗粒的侧面及晶面上，大颗粒矿物的晶面吸附也属此类。该类作用吸附力弱，被吸附离子经常处于分离与结合的变动中，易受活化、淋失。土壤颗粒表面附着的气态汞可能属于此类。

2）静电吸附作用：处于胶粒表面的吸附层中，基本上属静电力，较牢固，并有一定的选择性。当体系条件变化或有新的离子加入时，发生解吸或交换作用一由吸附更强的离子置换吸附力弱的离子，称为离子交换作用。如超基性岩风化形成的蒙脱石通常吸附 Mg^{2+}、Ca^{2+}离子，一旦溶液中出现Ni，则发生Ni交代 Mg^{2+}、Ca^{2+} 的作用。Ni 被粘土矿物固结富集，Ni置换Ca、Mg是不可逆的。

3）构造吸附：被吸附的离子有与胶核成分相近的半径和键性，在局部可以进入胶核的晶体结构，具有类质同像置换的性质，因此吸附比较牢固，不易被交换。在一些层状粘土矿物层间构造中有较大的间隙，容许一定半径的离子进入，如粘土矿物中 $Li^+ \rightarrow Mg^{2+}$；K^+进入层间结构位置等。土壤及粘土页岩中K和Li的固定和富集是有意义的现象，Na^+则明显被排斥在粘土矿物体系之外。

离子交换作用遵循一定的方向和顺序。

（1）高价离子一般较低价的离子更牢固地被胶体质点吸附：吸附性，$Me^{3+} > Me^{2+} > Me^+$。

实验证明，吸附强度：$Ca^{2+} > Na^+$，$Ba^{2+} > K^+$，$Mg^{2+} > Li^+$，在吸附平衡中二价离子置换一价离子。

（2）形成共价性键的离子比离子键性离子更强地被吸附：如 Cd、Hg>Ca；Cu、Ag>Na；Fe、Co、Ni>Mg，等，亲硫重金属元素族同氧和硫的矿物晶格都能形成以共价键为主的键，同价这类离子的键能要比离子键键能大许多倍。尽管土壤水中重金属元素浓度低得多，离子交换作用结果仍能阻留，甚至富集在土壤层中；水系沉积物中的细粒组分淤泥层也是重金属的富集相。

（3）在相同电荷的离子中原子量大的离子吸附更强烈：如 $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Li^+$；$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$等。温格涅指出，应用水化离子半径解释离子的吸附顺序更附合

表 6.5　水化离子半径

离　子	未水化的（Å）	水化的（Å）
Li^+	0.78	10.03
Na^+	0.98	7.90
K^+	1.33	5.32
Rb^+	1.49	5.09
Cs^+	1.65	5.05
Mg^{2+}	0.78	10.80
Ca^{2+}	1.06	9.60
Sr^{2+}	1.27	9.60
Ba^{2+}	1.34	8.80

观察结果，如表6.5水化离子半径的排列次序与未水化半径比较有相反的关系。证明大的离子在水溶液中有较强的水化层。吸附作用中更容易克服水分子的包围进入胶粒吸附层。

此外，格列姆（Grim，1953）还总结出粘土质点愈细吸附容量愈大；体系的温度升高，离子交换能力降低，以及体系pH对离子交换作用的影响等规律。

6.2 低温水解作用与硅、铝的迁移

6.2.1 硅酸盐矿物的化学风化作用

占地壳绝大部分的硅酸盐矿物，在地表条件下以不同的方式分解，其中包括一组代表性矿物的化学风化反应如下：



$$2KAlSi_3O_8 + 11H_2O \rightleftharpoons Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4H_4SiO_4 + 2K^+ + 2OH^-$$



$$4FeSiO_3 + 8H_2O + O_2 \rightleftharpoons 2Fe_2O_3 + 4H_4SiO_4$$



$$SiO_{2(Q)} + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_{4(aq)}$$

以上三个反应代表三类硅酸盐矿物的化学风化：第一类—铝硅酸盐，包括各种长石、云母类及角闪石类，通过水解反应形成层状粘土矿物和游离硅酸（去硅作用），同时K^+、Na^+、Ca^{2+}等阳离子进入水溶液相。第二类矿物为硅酸盐类，包括橄榄石和辉石类，风化反应包含水解和氧化作用，形成硅酸和氧化铁沉淀，在水解反应的初期还可能形成蛇纹石类等中间产物。第三类为石英，通过水化作用形成可溶于水的硅酸。

各种硅酸盐矿物具有不同的化学风化速率，戈尔迪什（Goldich）首先提出，普通造岩矿物的风化强度大体呈与鲍温反应序列相反的系列进行；即由强到弱的顺序为：橄榄石、钙长石、辉石、角闪石、中长石、钠长石、黑云母、钾长石、白云母和石英。石英在地表条件下可认为是惰性的，只在碱性溶液作用下明显地溶解。贝尔纳（Berner，1972）指出，这个系列中还应加入火山玻璃，以基性矿物成分为主的火山玻璃以及各种喷发岩的基质物以最快的速率被风化分解，其位置应列在上述系列之首。其中包含细粒矿物有利于被加速分解的因素在内。

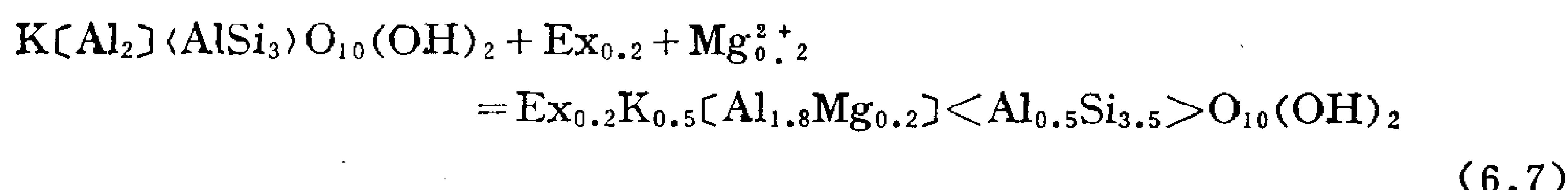
贝尔纳还指出，岩石遭受风化的强度和产物粘土矿物的性质取决于化学风化作用的三个主要因素：原生岩石的矿物成分、水溶液的化学性质和水通过岩石的流动速度。因此，由于风化作用的内、外因素条件不同，化学风化作用表现出明显的阶段性。化学风化过程常常不是直接形成与环境相平衡的产物，而是通过中间阶段，形成一系列过渡性矿物的方式完成。如以下矿物的风化阶段性产物为：钾长石→绢云母→水云母→高岭石；辉石→角闪石→绿泥石→水绿泥石→蒙脱石→多水高岭石→高岭石；黑云母→蛭石→蒙脱石→高岭石。

因此，过渡性产物的矿物组合和性质能反映原岩的成分，这也表明了原岩矿物成分对风化产物的影响。以下根据格里姆（Grim，1968）对粘土矿物的分类说明过渡产物粘土矿物组合指示的原岩成分及化学风化阶段：

高岭石和蒙脱石—其化学成分和结构特征与常见造岩矿物完全不同，是原生矿物分解以后重新结晶产生的矿物。在初期风化阶段，斜长石风化是形成高岭石和蒙脱石的物源，火山玻璃风化也有重要意义。在缺乏火山玻璃的情况下，铁、镁矿物对形成蒙脱石是必要的，这些矿物能够提供蒙脱石八面体结构层中的镁。在强烈风化条件下，白云母、钾长石

和斜长石分解可以提供形成高岭石和蒙脱石所需之Al和Si。

伊利石是形成于岩浆岩和变质岩白云母的部分风化作用产物，如下：



$$K[Al_2]\langle AlSi_3\rangle O_{10}(OH)_2+Ex_{0.2}+Mg^{2+}_{0.2}$$
$$=Ex_{0.2}K_{0.5}[Al_{1.8}Mg_{0.2}]<Al_{0.5}Si_{3.5}>O_{10}(OH)_2 \tag{6.7}$$

式中 $Ex=Na^+$、Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+，为可交换的阳离子；〔 〕中为八面体层，〈 〉中为四面体层。因此，伊利石可以看成是被磨碎了的白云母，在其中部分八面体和四面体层中的Al 被置换，同时部分 K^+淋失，加入了可交换的其它阳离子；伊利石基本结构与白云母相同。有报导产于大西洋现代沉积物中的伊利石有与其来源岩石相近的放射性年龄（Dasch, 1969)。这证明了伊利石并非为风化过程中新形成的矿物，而是高温白云母加硅去钾作用产物。

此外，沉积岩中的伊利石可能在成岩作用中由蒙脱石经加入钾形成。在富K的环境中如某些土壤及海相沉积层吸附 K^+的作用发育，并固定在蒙脱石结构层间。因此，伊利石是沉积岩中分布最广的一种粘土矿物。

蛭石一为黑云母或白云母部分风化作用产物。蛭石的结构与云母类（及与伊利石和蒙脱石）非常相近，只是在四面体层中Si、Al发生明显的置换，而八面体层中Mg^{2+}占绝对优势。因此蛭石主要产于黑云母或金云母的风化带。

6.2.2 水解作用机制—铝的表生迁移

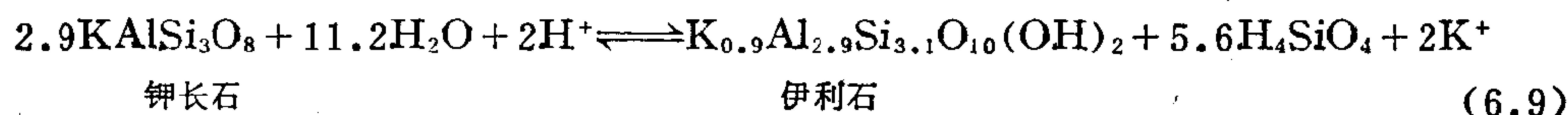
1．$K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ 体系相图　长石的水解作用及粘土矿物的形成首先是从土壤溶液中的H^+交代长石中的K^+开始的。土壤中H^+来自大气 CO_2的溶解、有机质经细菌分解形成的碳酸，以及有机酸，其总活度由土壤溶液 pH 值估计。初期水解作用反应式如下：



$$H^+_{aq}+K\text{-}f_{sp}\longrightarrow H\text{-}f_{sp(表面)}+K^+_{aq} \tag{6.8}$$

钾长石表面经过H^+的交代作用形成所谓“氢长石”表面，图6.4。由式可见，长石水解作用强度受溶液中$[K^+]/[H^+]$的控制。

钾长石水解形成伊利石或高岭石与溶液$[K^+]/[H^+]$比值的关系可用 $K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$体系相图说明（Garrels and Mackenzie, 1971)，反应式如下：



$$\underset{钾长石}{2.9KAlSi_3O_8}+11.2H_2O+2H^+\rightleftharpoons \underset{伊利石}{K_{0.9}Al_{2.9}Si_{3.1}O_{10}(OH)_2}+5.6H_4SiO_4+2K^+ \tag{6.9}$$

计算该反应25℃时$\Delta G^\circ_r=-6800J$。

代入化学反应等温方程：$-\Delta G^\circ=RT\ln K$，得：

$$\log K=-11.9$$

因此有：

$$\log K=-11.9=\log\left[\frac{[K^+]^2\cdot[H_4SiO_4]^{5.6}}{[H^+]^2}\right] \tag{6.10}$$

整理后则得

$$-11.9=2\log\left[\frac{[K^+]}{[H^+]}\right]+5.6\log[H_4SiO_4]$$

依（6.10）式可在活度—活度图解（图6.3）中做出稳定场边界线来。

对于伊利石和高岭石之间的平衡，也可导出类似的关系式：

$$8.09=1.8\log\frac{[K^+]}{[H^+]}+0.4\log[H_4SiO_4]。\quad (6.11)$$

其它的边界线都可按类似的方法获得，结果如图6.3所示的活度—活度图解，它反映出25℃和101325Pa条件下该体系中各种矿物的稳定场。应用这种活度—活度图解，就可推断哪一种矿物同某一已知固定成分的水溶液相处，在热力学上是稳定的。例如，如果某一长石砂岩风化剖面中的地下水含溶解态的SiO_2 6mg/L，K^+1.23mg/L，并且其pH值为7.5（亦即$\log[K^+]/[H^+]=3.0$；$\log[H_4SiO_4]=-4.0$），则可推断长石风化的稳定产物应该是高岭石，并且风化引起的化学变化期产生这种矿物的方向进行。如果这时在风化壳中所出现的风化矿物为伊利石或三水铝矿，则说明风化过程未达平衡。

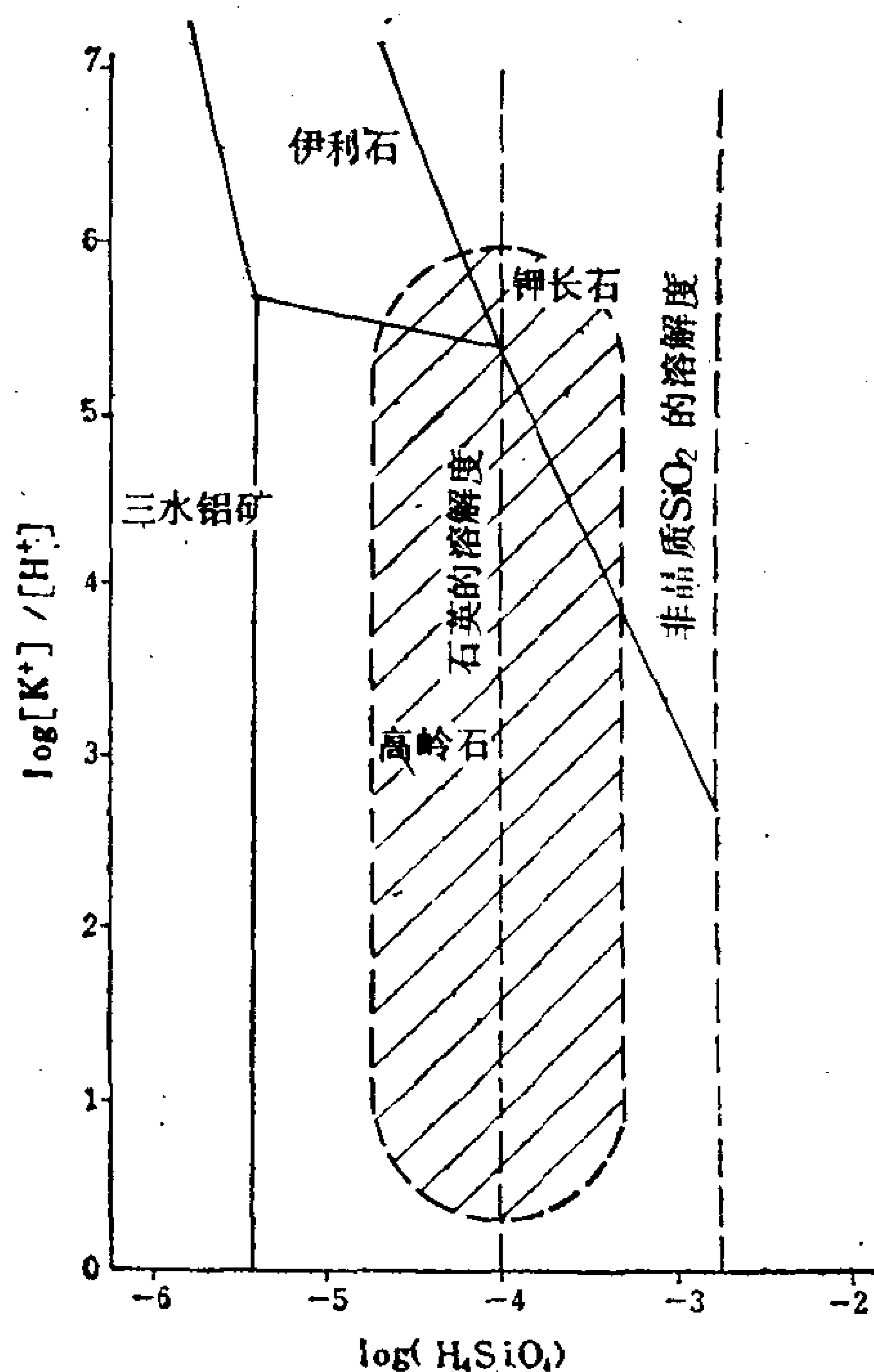


图 6.3 $K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$体系

在25℃和101325Pa时的活度—活度图解长石风化的两种可能产物，伊利石和高岭石的稳定场做为K^+、H^+和溶解SiO_2活度的函数而被表示。斜线表示的面积代表长石砂岩中地下水的成分范围。（据R. M. Garrels 和F. T. Mackenzie, 1971）

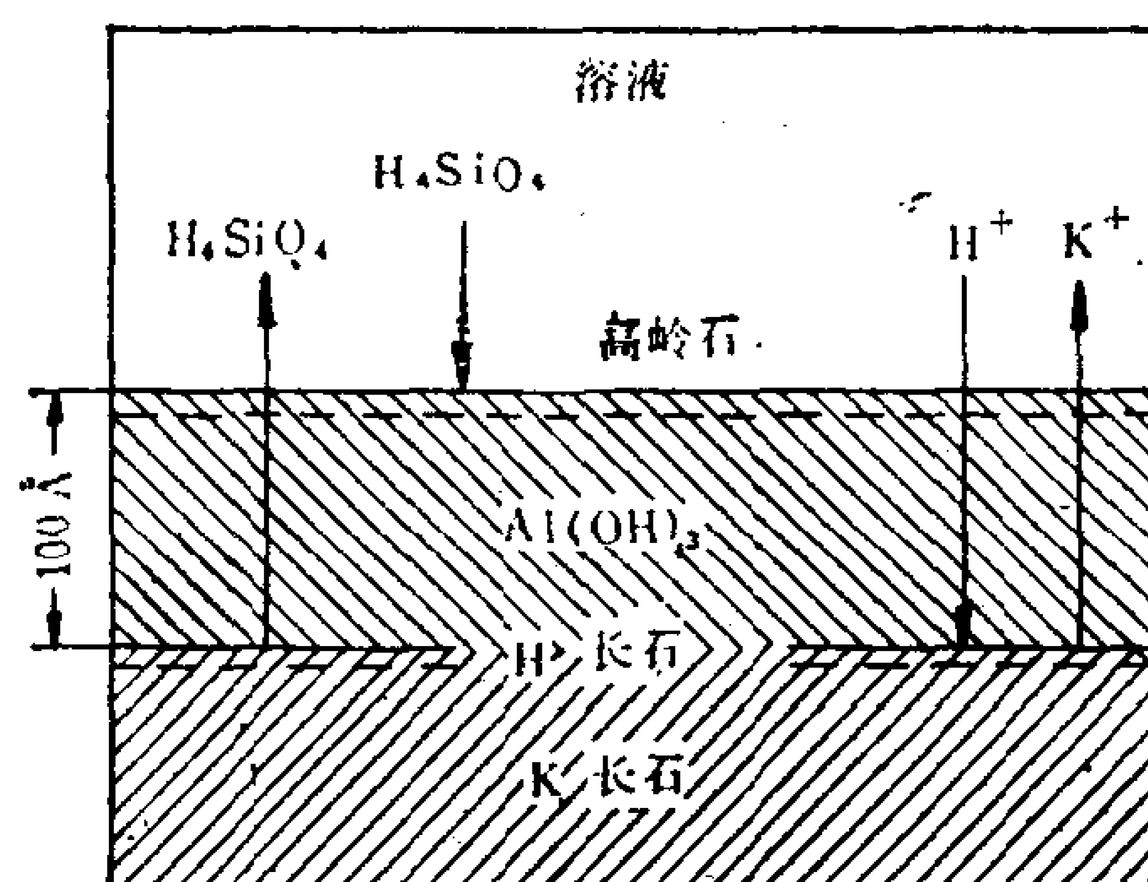


图 6.4 长石风化作用模型示意图

（据沃拉斯特，1967）

由图可见，当氧化带溶液中富含 H_4SiO_4（$>10^{-2.8}$mol/L）将沉淀出非晶质 SiO_2；$[H_4SiO_4]$不足此值时高岭石是稳定的；在低$[H_4SiO_4]$浓度区高岭石转变为三水铝石。而高岭石和伊利石的稳定范围受$[K^+]/[H^+]$值控制。

2. 水解作用速率与溶液性质的控制作用　对长石水解作用机制沃拉斯特（Wollast, 1967）进行了实验研究：把钾长石样品研细制成悬浊液，用缓冲液控制溶液pH＝4—10，并按时测定溶液中释出SiO_2和Al_2O_3的浓度：

1）在初期约30min内，体系中进行的主要是H^+交代K^+的不可逆置换反应，并形成氢长石，其反应速率直接受体系pH控制。

2）氢长石很不稳定，迅速分解释出可溶性硅和铝，在pH＞5的溶液中溶解铝有限，并导致$Al(OH)_3$沉淀。溶液中铝浓度迅速达到与新鲜非晶质$Al(OH)_3$平衡的水平。

3）实验中溶解H_4SiO_4浓度的增长如图3.18示。沃拉斯特发现，H_4SiO_4浓度达到某一值则不再继续随时间增高，其值远低于与非晶质SiO_2平衡所要求的浓度（为2×10^{-3}mol/L），因此长石风化带不可能形成蛋白石等硅质沉淀是可以予测的。〔H_4SiO_4〕的增高受阻于在长石表面形成的$Al(OH)_3$保护层，后期的长石溶解速率为扩散一控制型的；按反应动力学公式溶液中〔H_4SiO_4〕随时间的变化由下式关系：（见3.5.2节）。

$$\frac{dc}{dt_{diss}}=Dc_F\bar{A}^2\left(\frac{c_s-c_F}{c}\right) \qquad (6.12)$$

式中：c—为H_4SiO_4浓度；$\bar{A}$—为单位体积溶液中存在的长石的反应表面；L—$Al(OH)_3$层的厚度（上式中已消去）；D—在$Al(OH)_3$层中的扩散系数；c_s—非晶SiO_2的溶解度（2×10^{-3}mol/L）；c_F—每cm^3长石中所含SiO_2的摩尔数；t—时间。

上式描述了图3.18中曲线的下段，其硅酸浓度低于8×10^{-5}mol/L。

4）曲线转平，沃拉斯特归因于在保护层的外表层发生H_4SiO_4和$Al(OH)_3$反应生成类似高岭石（图6.4）的铝硅酸盐作用，其反应方程为：



$$2Al(OH)_{3(amorph)}+2H_4SiO_{4aq}\rightleftharpoons Al_2Si_2O_5(OH)_{4(amorph)}+5H_2O \qquad (6.13)$$

该反应进行的速率也受$a_{H_4SiO_4}$的控制，其速率方程式为：

$$\frac{dc}{dt_{pptn}}=-K(c-c_E) \qquad (6.14)$$

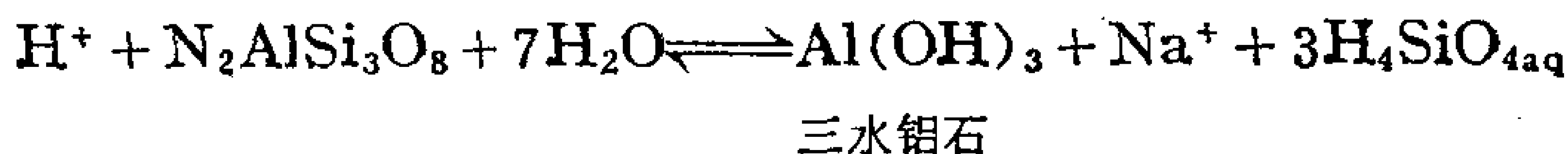
式中：c_E为反应平衡浓度。

可以计算由结晶三水铝石（$Al(OH)_3$）与高岭石反应的平衡浓度为1.1×10^{-5}mol/L。将（6.12）和（6.14）式相加求出体系〔H_4SiO_4〕总体浓度对时间的函数式为：

$$\frac{dc}{dt_{total}}=-K(c-c_E)+Dc_FA^{-2}\left(\frac{c_S-c}{c}\right) \qquad (6.15)$$

将上式变换求c对t的积分，求得曲线与实验点拟合良好（图3.18）。由拟合曲线算得c_E和D值为：$c_E=8\times10^{-5}$mol/L；$D\approx10^{-14}cm^2/s$。所求得的c_E值对于非晶质三水铝石与高岭石之间的反应并不是不合理的。D值说明扩散作用强烈被$Al(OH)_3$层阻滞，对于正常水溶液其D值为$10^{-5}cm^2/s$。改变实验中长石和水的相对量以检验$\bar{A}$值的影响关系，证明式（6.15）是正确的。

3．溶液流速对反应的控制作用　沃拉斯特实验是在封闭管腔内进行的，其中H_4SiO_4浓度可以达到高于形成高岭石平衡所需的浓度值。如果反应处于开放体系中，则不断加入的无Si的水溶液补给可能足够快，以致使c总低于c_E，则长石的连续溶解作用将导致形成$Al(OH)_3$。这一事实指出水流速率作为控制风化作用因素的意义。相对于溶解作用，过高的水流速对长石（钠长石为例）的风化作用反应式如下：



$$H^++N_2AlSi_3O_8+7H_2O\rightleftharpoons Al(OH)_3+Na^++3H_4SiO_{4aq}$$

三水铝石

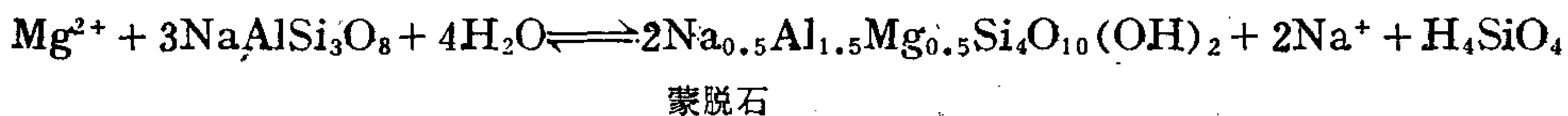
对于低的水流速率的反应可表示为：



$$2H^+ + 2NaAlSi_3O_8 + 9H_2O \rightleftharpoons Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^+ + 4H_4SiO_{4aq}$$

高岭石

在近于停滞的流水速率条件下，缓慢的化学反应中有可能使阳离子（设存在Mg^{2+}）和硅与$Al(OH)_3$反应生成蒙脱石，其方程式如下：



$$Mg^{2+} + 3NaAlSi_3O_8 + 4H_2O \rightleftharpoons 2Na_{0.5}Al_{1.5}Mg_{0.5}Si_4O_{10}(OH)_2 + 2Na^+ + H_4SiO_4$$

蒙脱石

自然观察高岭石、蒙脱石及铝土矿的产状规律与上述理论予测相吻合。铝土矿只产出于具高降雨量及陡地形的地区。这种条件特征于热带及亚热带的地区，如美国的加麦卡铝土矿。蒙脱石多产于相对干燥的气候条件，其中水流速较慢，只有岩石中易风化的部分如火山玻璃等被分解，如美国西部大平原区的蒙脱石。据舍尔曼资料：平均年降雨量为 0—127cm 的地区土壤中以蒙脱石为主；127—254cm—高岭石为占优势的成分；254—400cm 时，为富铝土矿风化壳。

贝尔纳还指出，由于自然风化作用的H^+主要来自细菌分解土壤有机质产生的CO_2，则更接近长石自然风化作用的反应式可表达为：

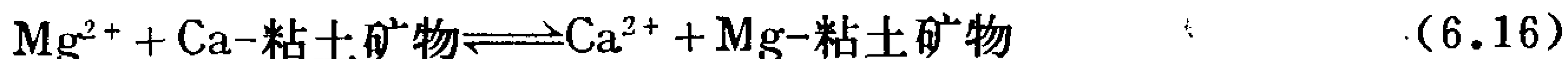


$$2H_2CO_3 + 9H_2O + 2NaAlSi_3O_8 \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4H_4SiO_{4aq} + 2Na^+ + 2HCO_3^-$$

上式说明为什么在岩浆岩风化壳及土壤中HCO_3^-是最主要的阴离子，HCO_3^-的浓度大体与岩石的风化强度成正比。在相同条件下石灰岩的风化速率远大于硅盐岩岩石。

4. 粘土矿物的成岩作用　风化成因的粘土矿物进入海水以后，其中总化学成分、离子强度、阳离子之间的比值都明显区别于土壤水或河水环境；为取得新的化学平衡，粘土矿物将发生一系列的化学反应。在沉积及埋藏以前，粘土矿物的变化被称为海解作用。

最重要的海解作用是发生在粘土矿物表面的阳离子交换反应。表 6.6 为鲁赛尔的实验结果。实验证明，粘土矿物进入海水后发生了 Mg^{2+} 交代 Ca^{2+} 和 Na^+ 交代 K^+ 的作用；Mg^{2+}/Ca^{2+} 比值增高 10 倍，与平均河水及海水中的比值变化相对应；Na^+/K^+比值也相应增高。其离子交换模型可示为：



$$Mg^{2+} + Ca\text{-粘土矿物} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Mg\text{-粘土矿物} \quad (6.16)$$

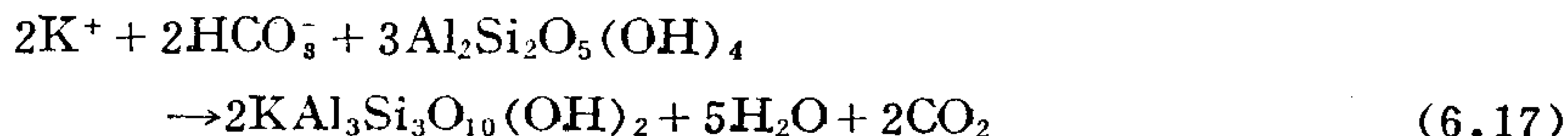
表 6.6　海水、河水的离子浓度及粘土矿物的阳离子交换

离子	活度×10^3		可交换阳离子，meq/100g干粘土	
	河水	海水	原始粘土	在海水中两周
HCO_3^-	0.89	0.92		
SO_4^{2-}	0.09	1.94		
Cl^-	0.21	346		
Ca^{2+}	0.30	2.39	42	17
Mg^{2+}	0.14	13.50	10	38
Na^+	0.26	332	6	7
K^+	0.06	6.2	12	4
总和	1.95	702.95	76	66
Mg^{2+}/Ca^{2+}	0.45	5.7	0.21	2.2
Na^+/K^+	4.50	53.5	0.50	1.8

（据 Russell，1970）

海解作用还表现在粘土矿物对Mg^{2+}和 K^+离子的固定作用上。白云母风化生成的具膨胀性的蒙脱石进入海水环境后迅速攫取K，并变为伊利石。

粘土矿物攫取K^+和Mg^{2+}，并逐步转变为伊利石和绿泥石也是成岩作用的主导方向。根据海水的化学成分可以计算其$\log a_{K^+}/a_{H^+}=5—6$，由相图6.3可见 该值已处于伊利石的稳定场，换言之在海水中高岭石已是不稳定的，它应在加K^+作用下变为伊利石（绢云母）：



$$2K^+ + 2HCO_3^- + 3Al_2Si_2O_5(OH)_4 \longrightarrow 2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 5H_2O + 2CO_2 \qquad (6.17)$$

类似的粘土矿物加Mg^{2+}反应结果可以使蒙脱石转变为绿泥石。总之 K^+和Mg^{2+}比Na^+，Ca^{2+}有更大的亲岩性，在海解和早期成岩作用中 K^+、Mg^{2+}更多的固定于粘土矿物中，这种固定作用是不可逆的，即不可交换的；因此有可能导致矿物结构的转变。

大多数老于上古生代的沉积岩中的粘土矿物成分只含有伊利石和绿泥石。在更年青的沉积岩中粘土矿物成分复杂多变，包括蒙脱石、混合层粘土、高岭石，也含有伊利石及绿泥石。观察表明，在漫长的地质时代中遭受前进成岩作用，并转变为伊利石和绿泥石。

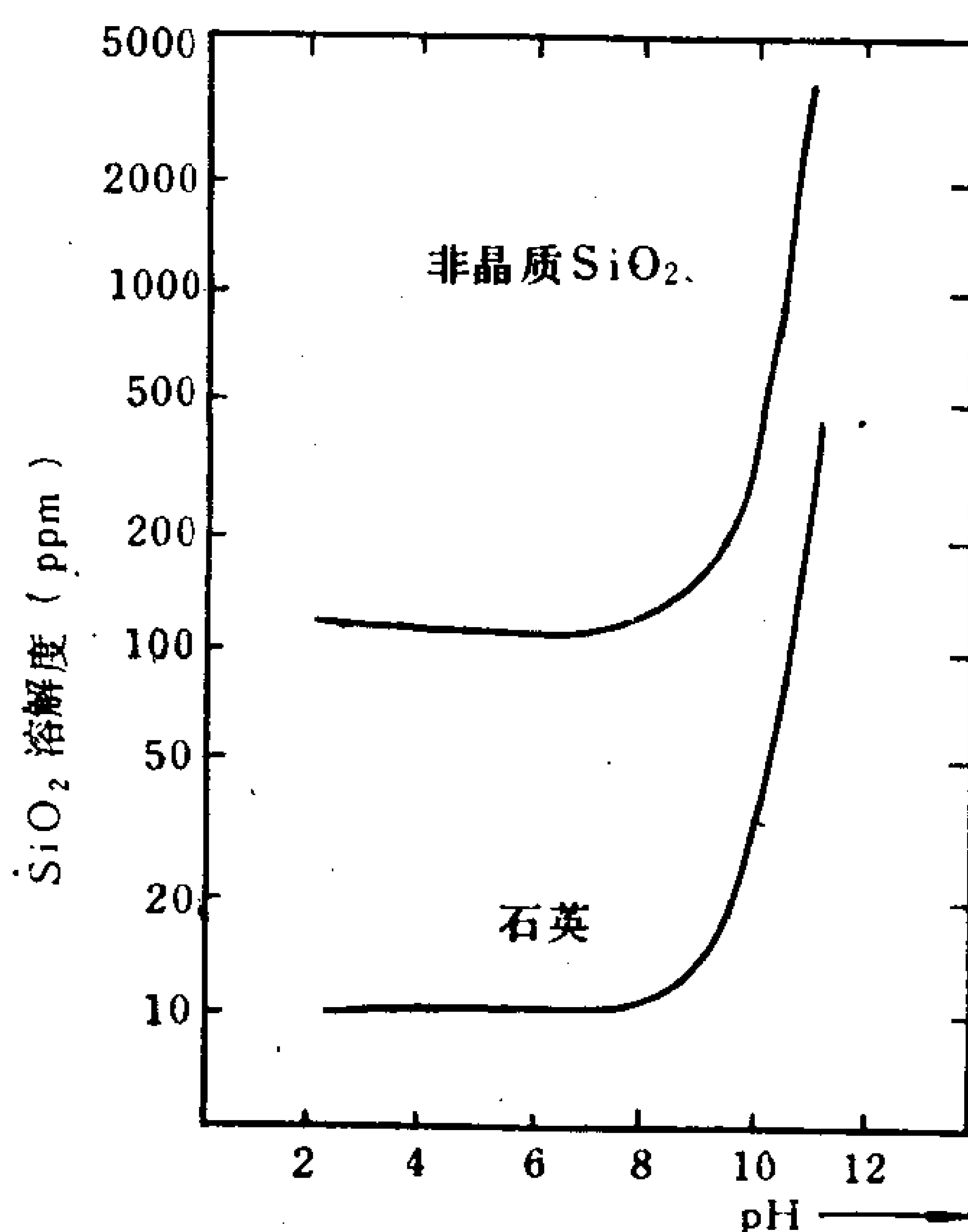


图 6.5 石英和非晶质SiO_2的平衡溶解度与pH的关系$t=25℃$
（据克劳斯科普夫，1967）

6.2.3 地表环境硅的地球化学迁移

石英在地表环境中认为是稳定的成分，结晶岩石中的石英经物理风化和机械搬运构成沉积岩中的碎屑成分。硅酸盐矿物水解作用释放出来的SiO_2(反应(6.1)，(6.2)，(6.9)等)，呈 H_4SiO_4 形式溶解于地表溶液迁移，有可能形成粘土矿物或沉积硅酸盐矿物（如海绿石、鲕绿泥石等），沉淀析出或形成蛋白石、玛瑙等胶态含水SiO_2沉淀。成岩作用中非晶SiO_2经重结晶作用形成燧石层，以及沉积岩中广泛发育的硅质胶结物都说明硅在表生和沉积成岩过程的广泛的迁移活动。此外，硅的生物迁移也构成表生硅地球化学的一个重要方面。

1．SiO_2的低温溶解作用　SiO_2 在水中的溶解度和溶解速率决定于其结构形式、pH和粒度。据克劳斯科普夫（1956）非晶质SiO_2的溶解度比石英大约高一个级次：

$$SiO_{2(Q)} + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4$$



25℃时，　$K=a_{H_4SiO_4}=1.7\times10^{-4}$；

$$SiO_{2(amorph)} + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4$$



25℃时，　$K=a_{H_4SiO_4}=2\times10^{-3}$

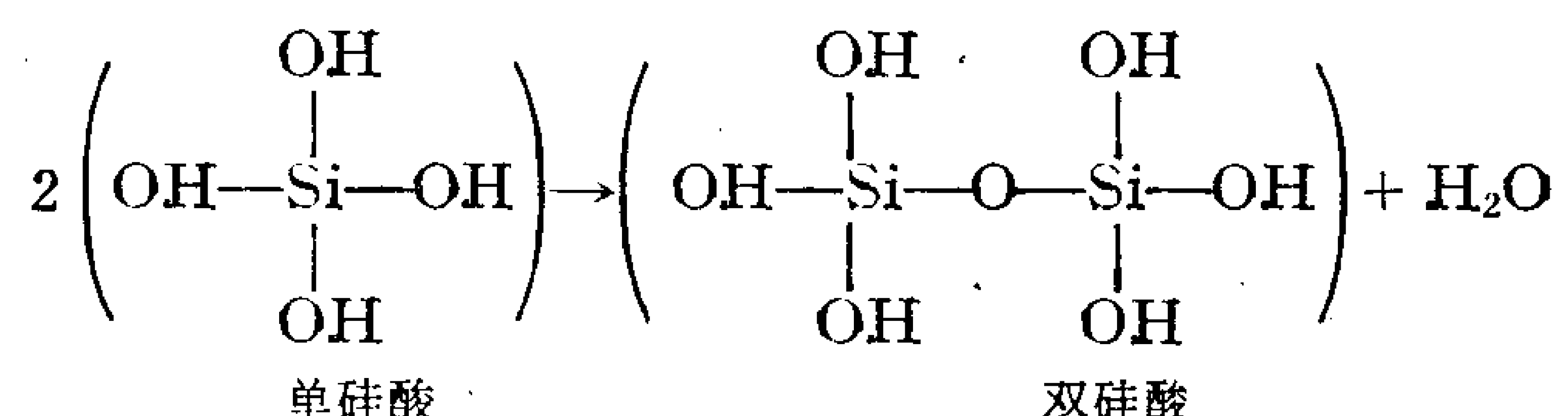
石英和非晶质SiO_2的溶解度都强烈受控于溶液的pH，（见图 6.5））。一些研究表明$pH<9$时溶解SiO_2主要呈单硅酸H_4SiO_4形式存在；在$pH>9$时H_4SiO_4电离形成 $H_3SiO_4^-$和$H_2SiO_4^{2-}$，溶解度陡然增高。大多数自然产出的水溶液$pH<9$，H_4SiO_4是硅的主要迁移形

式。但在某些地球化学景观区地表碱性溶液是可能出现的，如在干旱、半干旱草原、荒漠以及一些盐湖发育区的地下水和壤中水。如在内蒙古某些半干旱草原区，石英碎屑表面被碱性地表水溶蚀成圆滑面，同时在岩石裂隙和孔洞中生成玛瑙、蛋白石等胶体 SiO_2 沉淀物。证实了碱性溶液发育区石英的溶解作用。

据一些资料，海水中H_4SiO_4浓度变动于从$<10^{-6}$到2×10^{-4}mol/L；海水中SiO_2的分布还受生物活动的影响，大部分海水在数百米深处H_4SiO_4含量接近平均值10^{-4}mol/L，河水及非碱化湖水中硅酸浓度为3×10^{-5}到10^{-3}mol/L，平均值约为2.2×10^{-4}mol/L。因此，河水和海水对非晶质SiO_2浓度是不饱和的，而对石英则已达到饱和。此外，SiO_2在水中的溶解度随温度增高而增长，90℃时非晶质SiO_2溶解度达5.0—6.3mol/L，比25℃时提高约三倍。

2．SiO_2溶解和凝聚的速率　克劳斯科普夫的研究证明，在稀溶液中蛋白石溶解达到饱和值需要数星期时间，而硅胶体凝聚作用需数月。一旦硅凝胶形成，则是很稳定的。硅胶体凝聚作用可由初始过饱和溶液的高度浓集或加入电解质或带异电荷溶胶方式来完成。凝聚和溶解速率同样受pH值影响。在高或低pH值溶液中凝聚速率都减慢，而在pH＝4—7时速率最快。在pH＜5时达到溶解平衡需用数月，而pH＝8时则硅胶溶解只要一夜便可达到饱和。由于海水中含有大量电解质，同时 pH＝7.5—8.3，因此，海水中非晶质SiO_2的溶解和沉淀都是迅速的。

据卡尔曼理论，溶解硅的凝聚机制是由形成硅氧键（Siloxane bonds），并因此释出一个水分子的结果，其反应方程为：



硅氧键用-Si-O-Si-表示，三度空间上硅氧键连接起来便形成硅凝胶颗粒，其空间结构非常近似于方英石结构。在硅胶粒表面上的Si原子被OH基团配位，形成同多酸网面并使颗粒具有负电荷。当硅氧键纵横连接并使胶粒聚集成团时，便会发生凝胶作用。所形成的凝胶体具有高度的多孔结构，含大量水及混入的阳离子，后者处于硅胶粒之间，中和其表面电荷也促进凝胶作用。经过一段时间后，硅氧键进一步发育通过O^{2-}置换 OH^-，使结构进一步有序化，同时使部分水和阳离子被释出。最后凝胶体硬化变为蛋白石，保留水量达3—10%。

3．硅质沉积的成岩作用及燧石的形成　燧石是一种由化学沉积成因纤维状微晶玉髓石英构成的沉积岩。因为在现代沉积中从未发现过燧石或石英的直接沉淀，因此认为燧石是晚期成岩阶段产物。

根据已有的资料：现代海水、河水及孔隙水中的〔H_4SiO_4〕对于石英是过饱和的，但是直接从水溶液中沉淀石英和燧石的作用尚未被证实。因此，贝尔纳认为沉积地层中的燧石需经过某种机制使硅质富集，达到超过非晶SiO_2的饱和限时，SiO_2通过凝胶的方式沉淀。浓集SiO_2可能有两种来源：（1）生物源；（2）火山源。

在加里福尼亚湾及南加里福尼亚边缘地区海洋中存在硅质生物碎屑堆积达很高的浓

度，这些具蛋白石成分的硅质堆积经再结晶作用便可形成玉髓石英。有报导极区海洋中有富含硅藻类的沉积物，而在赤道深海区分布放射虫。加里福尼亚海湾沉积物的孔隙水中非晶SiO_2达到了沉积温度的饱和态，这是由于硅藻的溶解的结果。由于非晶质SiO_2的溶解度远高于石英，这样，孔隙水对石英是过饱和的，则形成燧石在热力学上是有利的。由非晶态硅到石英的转变的标准自由能增量可由两者溶解平衡常数的比值求得：

$$\Delta G^{\ominus}=RT\ln\frac{K_Q}{K_{amorph}} \tag{6.18}$$

25℃时$\Delta G^{\ominus}=-6.276kJ/mol$。

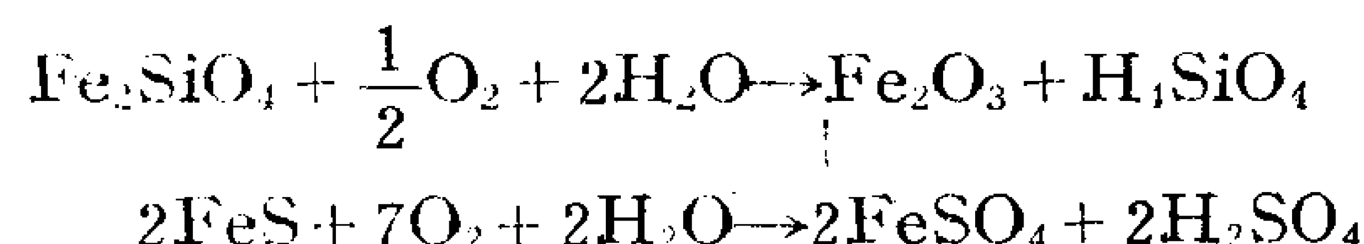
大多数古代燧石层因存在硅藻和放射虫化石而证明为生物成因。燧石结核也同此成因。

6.3 氧化-还原体系中金属的富集作用

在富氧的地表环境中，内生岩石和矿物发生着深刻的改造，其中变价元素如Fe、Mn、S、U、V等经过氧化-还原反应进行重新分配，还有大量受S这一变价的矿化剂控制的金属元素，如Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Mo、Ag等也受氧化-还原反应影响，这些元素都是亲硫和亲铁元素，S^{2-}是它们的沉淀剂。因此，表生氧化-还原反应对许多金属元素的富集有重要意义。

6.3.1 铁的表生迁移和富集作用

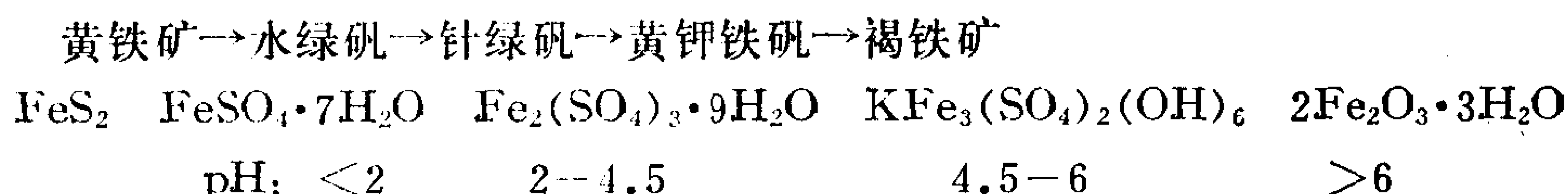
1．FeO-FeS-H_2O体系　原生铁矿物以铁硅酸盐及黄铁矿为代表，其氧化反应如下：



$$Fe_2SiO_4+\frac{1}{2}O_2+2H_2O\rightarrow Fe_2O_3+H_4SiO_4$$

$$2FeS+7O_2+2H_2O\rightarrow 2FeSO_4+2H_2SO_4$$

黄铁矿铁的进一步氧化随溶液pH呈现阶段性：



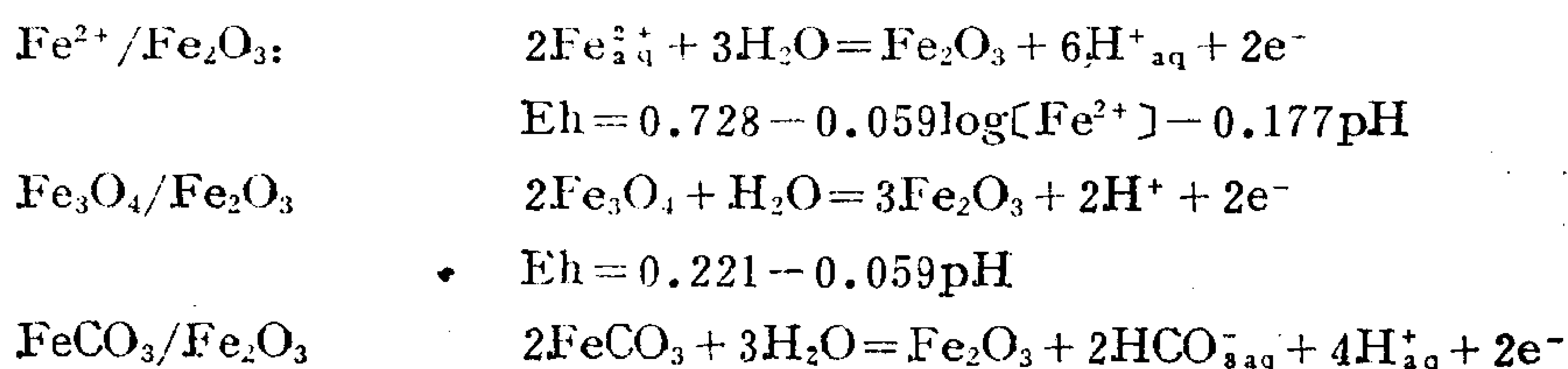
黄铁矿→水绿矾→针绿矾→黄钾铁矾→褐铁矿

FeS_2　$FeSO_4\cdot 7H_2O$　$Fe_2(SO_4)_3\cdot 9H_2O$　$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$　$2Fe_2O_3\cdot 3H_2O$

pH：<2　2--4.5　4.5—6　>6

由式可见铁在表生条件下的迁移受O_2、H_2O、pH作用向氧化、水化方向变化，最终形成$Fe_2O_3\cdot nH_2O$产物。铁的主要表生矿物有：赤铁矿(Fe_2O_3)、针铁矿$HFeO_2$、菱铁矿(Mg、Fe)CO_3、铁蛇纹石 $Fe_6Si_4O_{10}(OH)_8$、鲕绿泥石 (Fe、Al)$_6$(Si、Al)$_4O_{10}(OH)_8$、海绿石$K_{<1}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_{2-3}[Si_3(Si, Al)O_{10}](OH)_2\cdot nH_2O$黄铁矿（白铁矿）$FeS_2$、硫复铁矿$Fe_3S_4$和马基诺矿$Fe_{1-x}S$。

各种矿物之间的关系可用Garrels(1960) 和Garrels和Christ(1965) 编制的 pH-Eh相图来说明（图6.6)。铁在体系中的稳定形式受Eh、pH、$a_{Fe^{2+}}$、ΣS、ΣCO_2和$a_{H_4SiO_4}$等条件影响。主要相变反应及平衡关系式如下：



Fe^{2+}/Fe_2O_3：　$2Fe^{2+}_{aq}+3H_2O=Fe_2O_3+6H^+_{aq}+2e^-$

$Eh=0.728-0.059\log[Fe^{2+}]-0.177pH$

Fe_3O_4/Fe_2O_3　$2Fe_3O_4+H_2O=3Fe_2O_3+2H^++2e^-$

$Eh=0.221-0.059pH$

$FeCO_3/Fe_2O_3$　$2FeCO_3+3H_2O=Fe_2O_3+2HCO^-_{3aq}+4H^+_{aq}+2e^-$

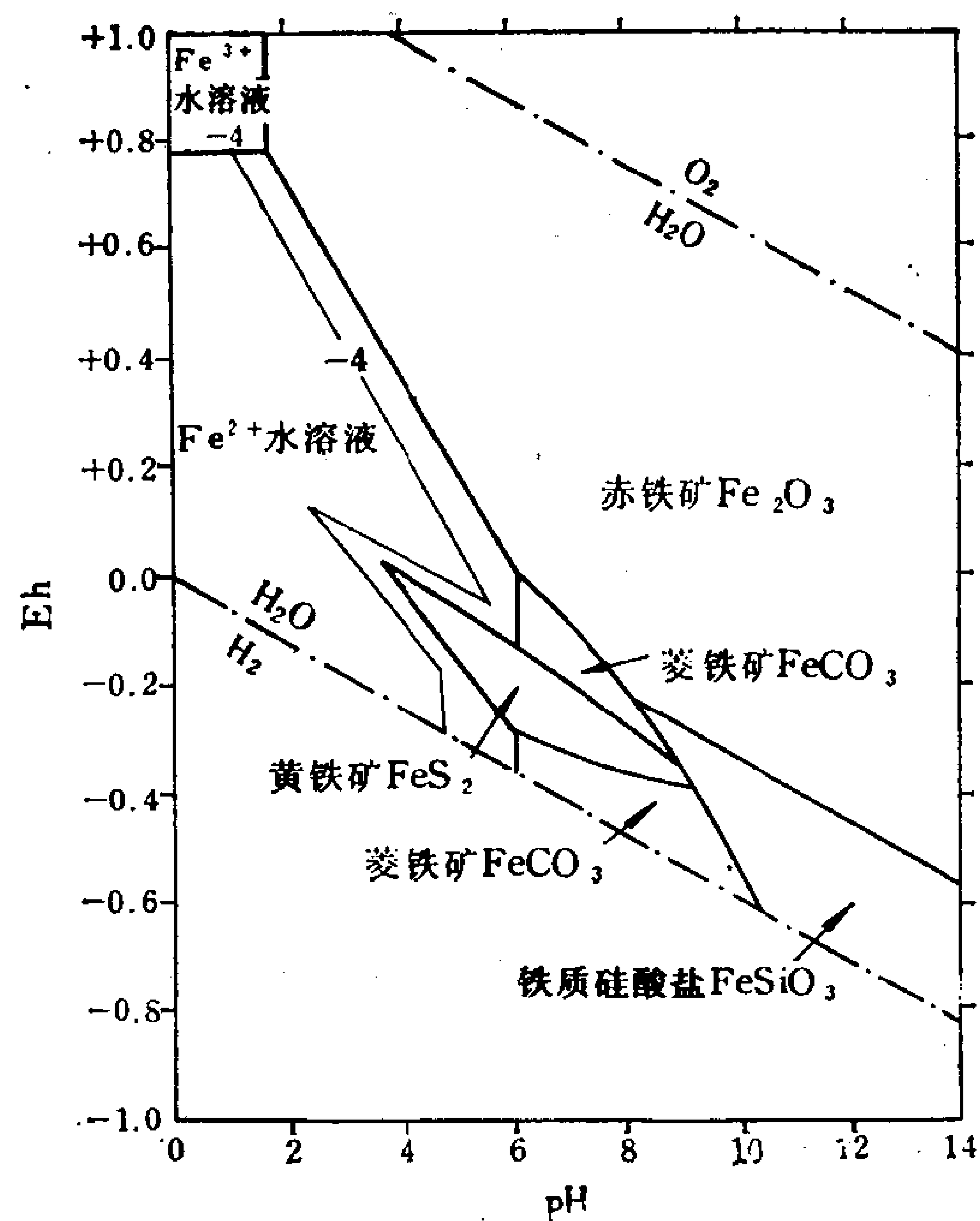


图 6.6 铁的氧化物、硫化物、碳酸盐和硅酸盐的稳定场pH-Eh相图

$a_{Fe^{2+}}=10^{-4}$，$\Sigma S=10^{-6}$，$\Sigma CO_2=10^{\circ}$，$T=25℃$，$p=101325Pa$，存在非晶质SiO_2，（据Garrels, 1960）

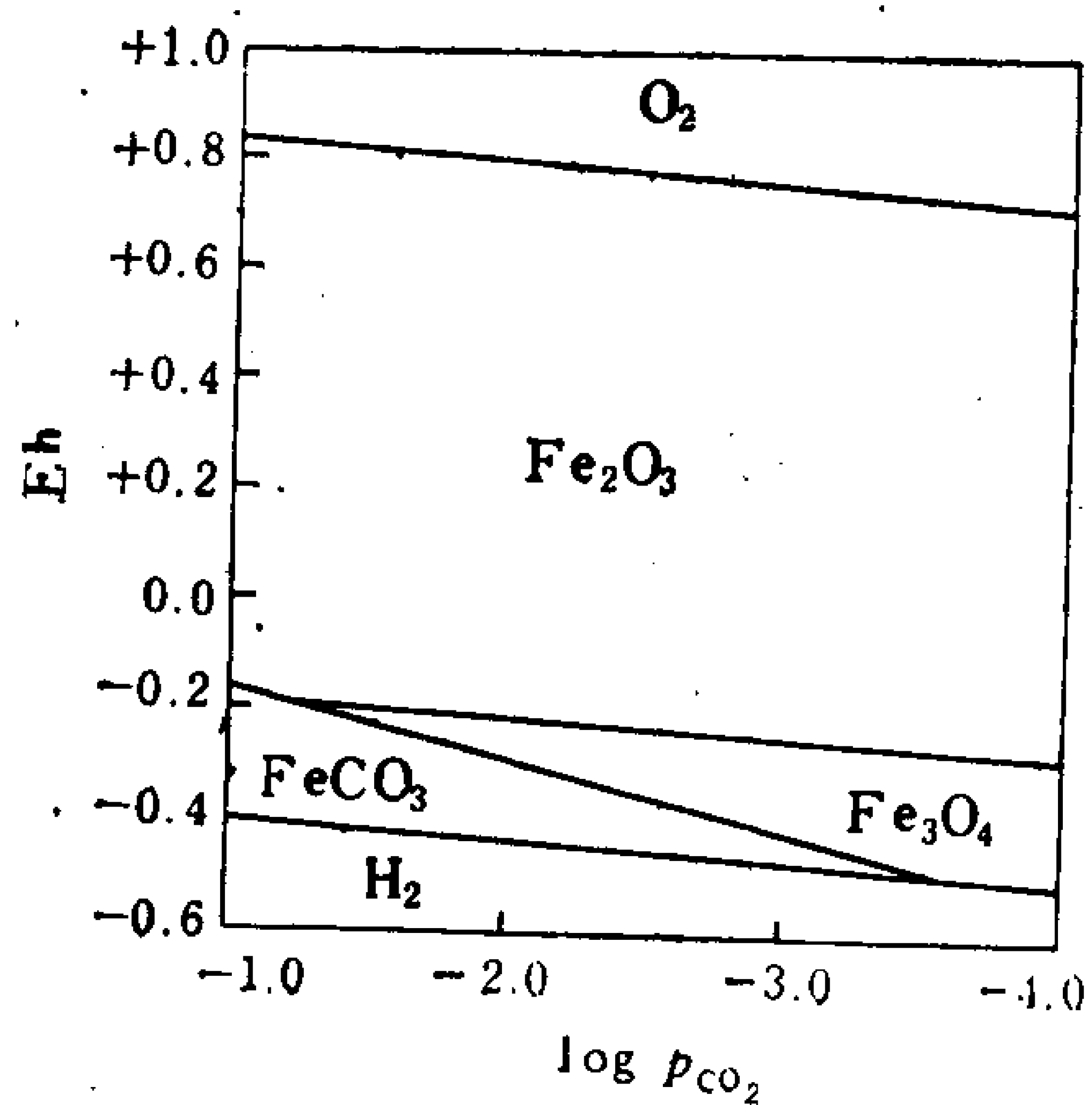


图 6.7 赤铁矿、菱铁矿和磁铁矿 Eh-p_{CO_2}相图

$T=25℃$，$p=101325Pa$，$a_{Ca^{2+}}=10^{-2.58}$（引自Berner, 1971）

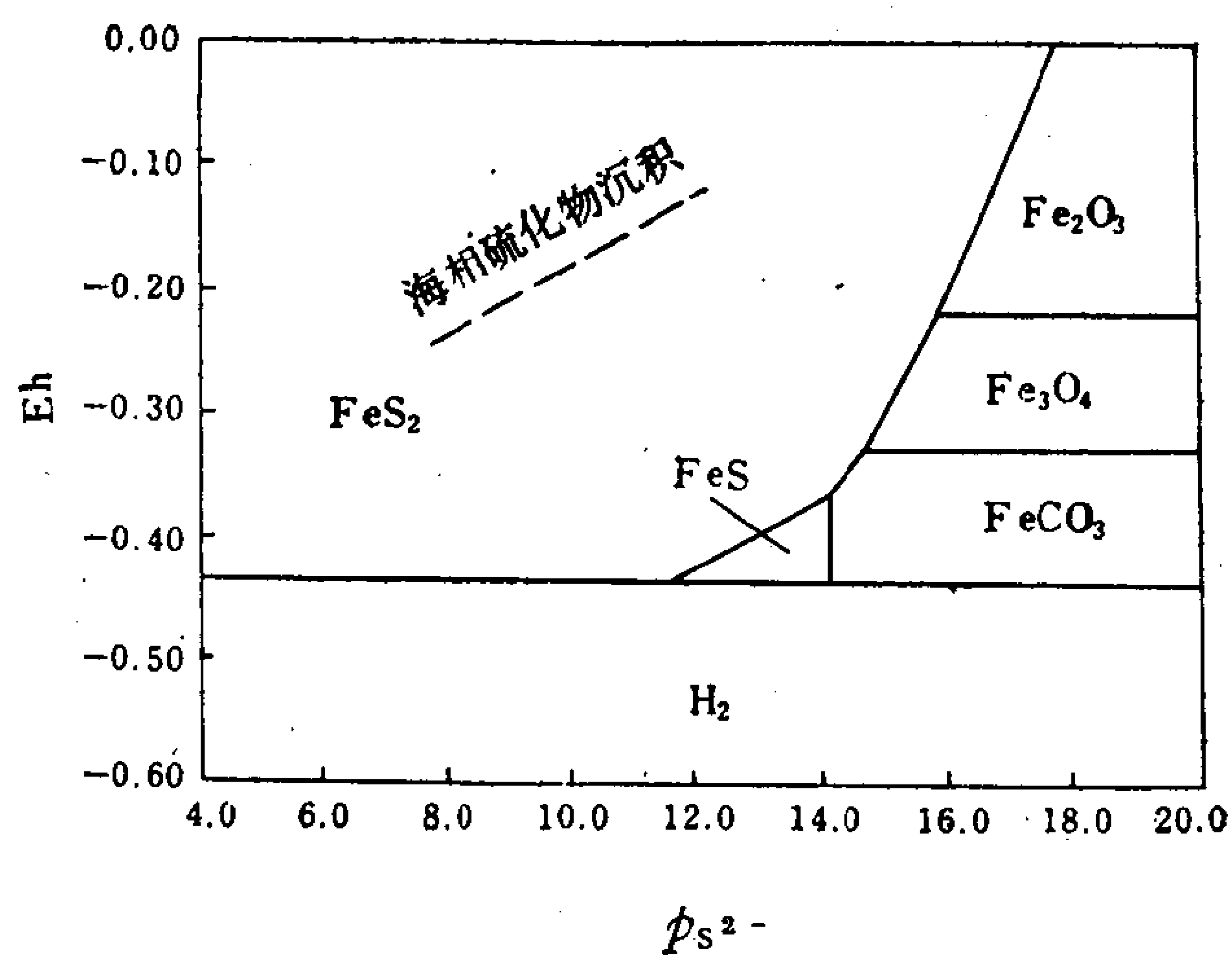
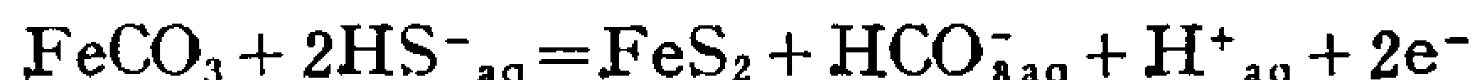


图 6.8 黄铁矿、磁黄铁矿、菱铁矿、磁铁矿Eh-$p_{S^{2-}}$-相图

pH = 7.37，$\log p_{CO_2}=-2.4$，虚线为海相硫化铁沉积条件（引自Berner, 1971）



$$Eh = 0.747 - 0.118pH + 0.059\log[HCO_3^-]$$

$FeS_2/FeCO_3$ $$FeCO_3 + 2HS^-_{aq} = FeS_2 + HCO^-_{3aq} + H^+_{aq} + 2e^-$$

$$Eh = -0.462 - 0.0295pH + 0.0295\log[HCO_3^-] - 0.059\log[HS^-]$$

图中磁铁矿的位置与铁质硅酸盐的范围相当，体系中存在非晶质SiO_2的条件下形成铁硅酸盐类矿物，否则出现磁铁矿。由图可见，在地表条件下稳定范围最大的相是Fe_2O_3，低价铁的矿物生成于还原的介质中，磁铁矿和铁硅酸盐形成于碱性环境，菱铁矿和黄铁矿稳定在中性线左右pH＝4－9范围内，其宽度取决于ΣS和ΣCO_2。

柯蒂斯（1968）应用Garrels的方法计算了p_{CO_2}和$p_{S^{2-}}$变量对铁矿物影响关系，编制成Eh-logp_{CO_2}和Eh-$p_{S^{2-}}$相图图6.7和6.8。

由图菱铁矿向磁铁矿的过渡受Eh和p_{CO_2}制约，在偏低Eh和高p_{CO_2}条件下$FeCO_3$的稳定场扩大。图 6.8示赤铁矿—磁铁矿—菱铁矿系列为 Eh 由高到低的转变过程。当体系$a_{S^{2-}} > 10^{-14}$时，FeS_2有一个很宽的稳定场。

2. 铁的表生迁移和硅—铁沉积作用　由图6.6可以看出强酸性和（无H_2S的）还原环境有利于Fe^{2+}的溶解和迁移，碱性介质和氧化作用引起铁的沉淀。根据铁的Eh-pH相图计算在中性含氧的溶液中也可有少量的可溶性铁迁移。多数学者认为大量的铁可以胶体$Fe(OH)_3$形式搬运入海，构成沉积岩中普遍存在的铁质成分的主要来源。

还原性酸性地表水大量淋滤迁移风化产物的铁是形成海相铁的富集条件，如前寒武纪硅铁建造的成因环境。根据目前已有的资料，世界铁矿储量的时代分布：前寒武纪75%，其中早元古代为48%，古生代占5%，中生代15%，新生代5%。显然前寒武纪铁矿占绝对优势。而在前寒武纪铁矿床中沉积变质型和沉积型铁矿总和占～80%。由此可见，沉积作用对铁的成矿富集有最重要的意义。学者们早已注意到前寒武纪硅—铁沉积建造所占绝对优势的事实，并且在地球演化历史中是不再重现的事件。因此，必然把它的成因与地球早期地表环境特征相连系。沃依特科维奇和列别杰科（1976）提出地球的初始阶段（38×10^8a前）原始大气圈是无氧的，主要由CO_2、N_2、NH_3、CH_4和H_2O组成，火山作用由地幔喷出大量的HCl、HF、H_2S、SO_2和H_2BO_3等酸性物质溶于水中形成酸性的水圈，其pH＝1－2。酸性和还原性溶液作用于基性岩石使大量的Na^+,K^+，Fe^{2+}，Mg^{2+}，Ca^{2+}，Mn^{2+}及H_4SiO_4溶解迁移进入海盆地。。这种环境对Fe^{2+}的迁移有特别重要意义，而且是在以后的地质时代中不可再现的条件。从地球存在的初期经太古代直到早元古代的漫长地质时期内可能是海盆地中Fe聚集的时期，为后期成矿准备了矿质。

地球上最早期的红层出现在中元古代（17×10^8a）。这是含氧大气圈出现的证据。可以设想，大气圈中的O_2有一个逐步积累的过程，大部分学者认为中元古代的地球表面的物理化学条件已接近现代。

Garrels估计大气中$p_{O_2} = 10^{-65}$时便可使亚铁硅酸盐、碳酸盐和硫化物氧化成$Fe(OH)_3$。因此早于中元古时期大气圈便已达到使Fe^{3+}沉淀的PO_2。以上推断与早元古代全球性硅—铁建造成矿期的地质事实相吻合。

张秋生等（1984）在综合了中国早前寒武纪条带状含铁建造矿床资料后指出，虽然含铁建造都是含于变质岩系中，但从多方面证据证明变质作用中对建造并没有明显的物质地带入或迁出。所以含铁岩系的化学组成在很大的程度上是由原始沉积相所决定的，处于等化学环境中的。张秋生等详细研究了我国条带状含铁建造矿石的氧化物相、硅酸盐相和碳

酸盐相的化学组成，指出铁矿沉积的氧化还原环境有一个较大的范围。而含铁量的多少与SiO_2含量呈明显的反比关系。硅酸盐相矿石代表性矿物有：铁闪石、鲕绿泥石、黑硬绿泥石；属角闪岩变质相的矿物组合则有阳起石，普通角闪石，镁铁闪石等。

美国苏必利尔湖地区含铁建造有相似的分相特征和矿物组合。在元古代海洋（安尼米基海）发生第一次海退过程中，随着由近岸向远岸沉积环境的不断变化，依次发生下列沉积相的变化（据怀特，1954）：(1) 砂，(2) 石英-云母粉砂，(3) 石墨-黄铁矿粉砂和粘土，(4) 燧石-菱铁矿，(5) 燧石，(6) 燧石-磁铁矿，(7) 铁硅酸盐（铁蛇纹石、黑硬绿泥石和铁滑石）。对此詹姆斯提出：黑色页岩（石墨-黄铁矿粉砂和粘土）代表硫化物相，其中黄铁矿的含量占40%；这些岩石的CO_2含量达到5—10%；沉积作用发生于停滞水环境中。碳酸盐相由互层的菱铁矿和燧石所组成，它反映出游离氧的浓度必须高到足以使大部分有机物分解的程度（产生大量CO_2），但还未高到能使三价铁的化合物得以形成的程度。磁铁矿和赤铁矿两种类型沉积物都属于氧化物相。条带状含磁铁矿的岩石是该区的主要岩相，在岩石中磁铁矿组成的层与由燧石、碳酸盐或铁的硅酸盐组成的层交互出现。这种矿物组合足以说明原始沉积是发生于弱氧化到中等还原的条件下。

应用Eh-pH图解（图6.6和图6.7，6.8）中矿物稳定场之间的关系，可以进一步说明詹姆斯的结论。铁的硅酸盐和磁铁矿在Eh-pH图解中占据相同的位置，这两种矿物都在游离氧供应有限的碱性环境中沉淀。然而亚铁的硅酸盐只能在水中SiO_2浓度相对于非晶质SiO_2的溶解度已达饱和的条件下形成，当水中SiO_2稍稍不饱和时磁铁矿就取代硅酸盐而出现。随着水中ΣCO_2的增高或pH值的稍稍下降，菱铁矿就可以取代磁铁矿或硅酸盐而形成。随着水中S^{2-}浓度的增高黄铁矿就会产生，当游离氧的供应增加时，赤铁矿就能发展。赤铁矿岩沉积在近岸环境中。

在含铁建造中，既存在燧石与磁铁矿共生，同时又存在燧石与铁硅酸盐共生的现象。克莱因和布里克（1977）应用成分相当含铁建造中铁硅酸盐的热力学数据，通过计算编制了铁的氧化物、硅酸盐、碳酸盐和硫化物稳定关系的分压—活度图解（图6.9）、分压—分压图解（图6.10）、Eh-pH图解（图6.11）。

由图6.9可以推断菱铁矿-铁蛇纹石-黑硬绿泥石-燧石组合处于平衡时的CO_2分压。例如当菱铁矿、铁蛇纹石和黑硬绿泥石三相处于平衡时，溶液中H_4SiO_4的活度应固定于$10^{-3.1}$，同时p_{CO_2}应相当于$10^{-0.2}$；当菱铁矿-黑硬绿泥石-燧石组合出现时，则反映沉积时水中硅酸的活度应为$10^{-2.7}$，而p_{CO_2}将接近1大气压（$\log p_{CO_2}=0$）。在铁建造的硅酸盐矿物中，黑硬绿泥石具有广阔的成分范围，正如图6.9所表示的那样，随着成分的变化它的稳定场既可以扩大，又可以缩小；当黑硬绿泥石的稳定场向非晶质SiO_2界线缩小时，铁蛇纹石-黑硬绿泥石-菱铁矿-燧石四相可以共存，这时硅酸的活度应为$10^{-2.7}$。

图6.10限定了磁铁矿和$Fe(OH)_3$相对于菱铁矿和铁蛇纹石稳定场的相互关系。由图6.10可以予料，自然界既可出现铁蛇纹石-菱铁矿-磁铁矿组合，又可出现菱铁矿-磁铁矿-$Fe(OH)_3$组合。在元古代铁建造的硅酸盐相中，前一种组合是常见的，该组合的出现反映沉积环境是缺氧的（$p_{O_2}=10^{-63}$）。然而磁铁矿-$Fe(OH)_3$（或赤铁矿）-菱铁矿的共生则需要高得多的氧分压(10^{-12})和较高的p_{CO_2}。但在自然界尚未观察到赤铁矿与菱铁矿的共存，在富赤铁矿的组合中碳酸盐不是菱铁矿，而是白云石。无疑这是因为这时绝大部分铁是呈Fe^{3+}形式，而不能进入碳酸盐的晶格。

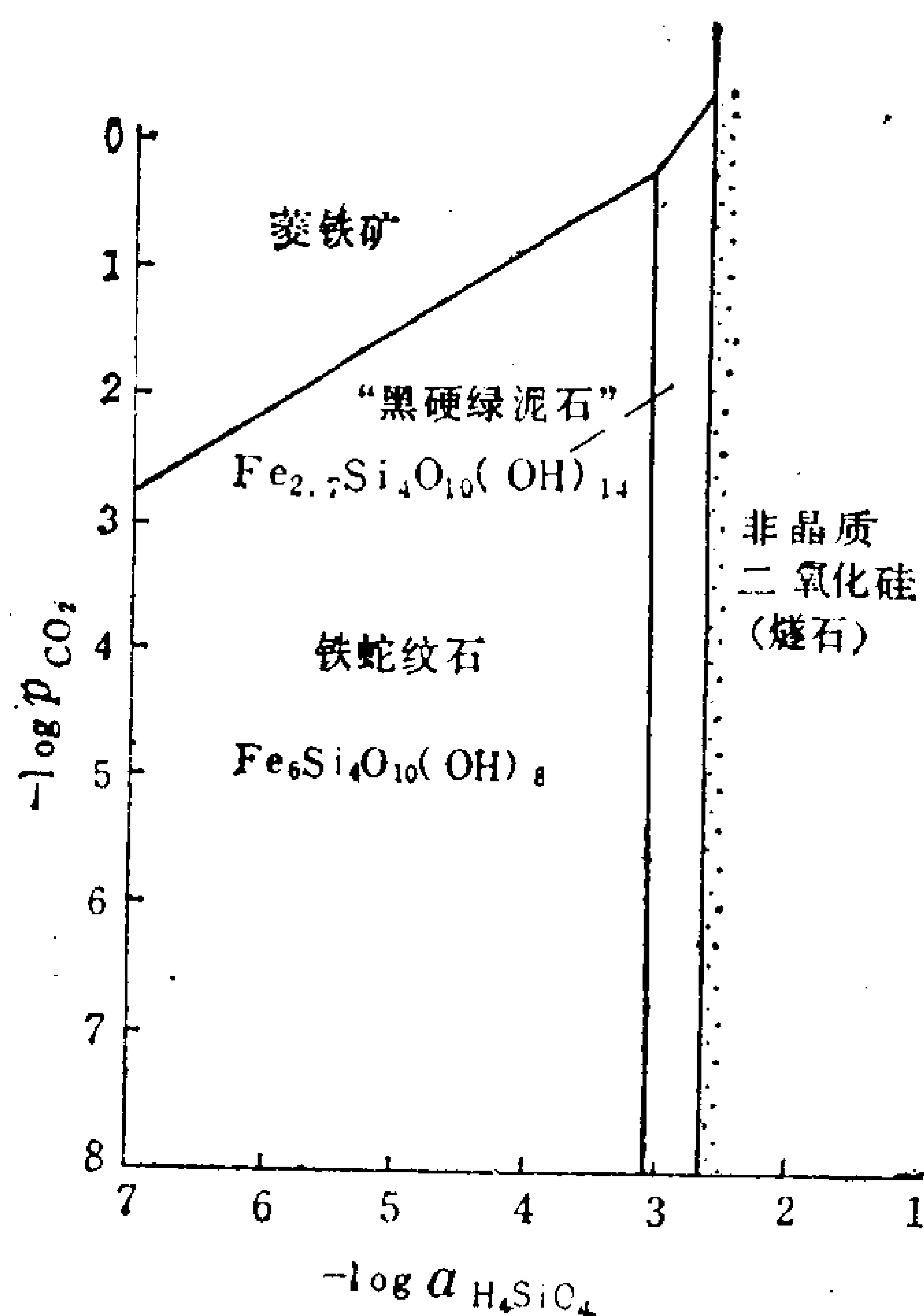


图 6.9 硅酸盐—菱铁矿—燧石稳定关系的 $\log p_{CO_2}$-$\log a_{H_4SiO_4}$(a-活度)图解

$t=25℃$, $p=101325Pa$

(据Klein and Bricker, 1977)

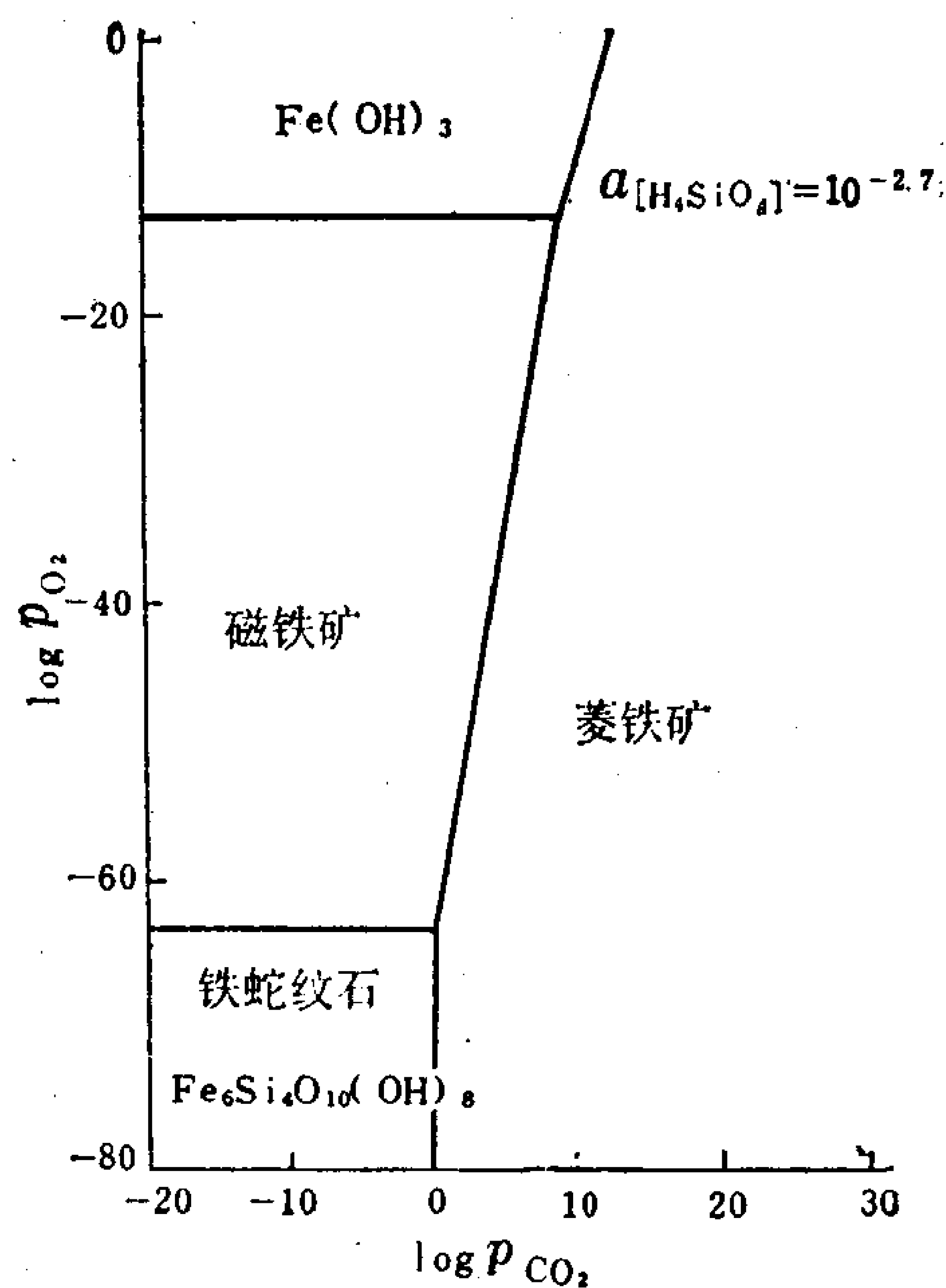


图 6.10 铁蛇纹石-磁铁矿-菱铁矿-$Fe(OH)_3$稳定关系的$\log p_{CO_2}$-$\log p_{O_2}$图解

$t=25°$, $p=101325Pa$, 相对于非晶质SiO_2硅酸是饱和的

(据Klein and Bricker, 1977)

图6.11表示了富铁矿物的稳定场，铁蛇纹石是在还原条件下和较高的 pH值范围内稳定。在饱和硅酸盐的水中（$a_{(H_4SiO_4)}=10^{-2.7}$）铁蛇纹石的稳定场（实线表示）要稍稍扩大一些。在 pH=8.2（现代海水）时，同铁蛇纹石处于平衡的溶液中Fe^{2+}的活度大约为10^{-10}。

由图还可得出：（1）铁蛇纹石-菱铁矿-磁铁矿的稳定组合必定是在 Eh<0和ΣCO_2活度接近于$10°$的介质中沉积，同时还必须要求这种介质的pH值与现代海水的相同；（2）当体系中具有$Fe^{2+}/Fe^{3+}=2:1$的黑硬绿泥石时，铁蛇纹石的稳定场近于被消除，同时磁铁矿的稳定场也大大被缩小。在这种体系中当ΣCO_2的活度<10^{-1}时，菱铁矿的稳定场消失；（3）当体系中存在更为氧化状态的黑硬绿泥石（$Fe^{2+}/Fe^{3+}=1:1$），虽然小小的铁蛇纹石稳定场尚能保存，但磁铁矿的稳定场完全消失；（4）在表示硫化物相的图解中，采用$Fe_{1-x}S$（mackinawite）做为原始沉积硫化物的代表，根据这种图解，可以看出 $Fe_{1-x}S$与铁蛇纹石能够在 Eh 值相当大的范围内共生，但是当硫（S^{2-}）的活度减至 10^{-5}以下时，$Fe_{1+x}S$的稳定场即行消失。由于$Fe_{1+x}S$在成岩阶段即将转变为黄铁矿，所以在元古代铁建造的硫化物相中常常见到黄铁矿-铁蛇纹石组合。

前寒武纪铁矿中铁矿物和SiO_2（燧石、碧玉等）能够密切共生；这是这类矿床同以后各个地质时期的铁矿不同的最明显的特征。寒武纪以后的铁矿床中Fe和Si分离，在铁矿石和铁质岩中铁矿物常常是同碳酸盐共生的。莱普（Lepp, 1963）提出，含有少量游离氧的环境可能有利于SiO_2同Fe的一道沉淀。根据古代海洋中不存在分泌SiO_2的生物，狄更斯认为那时海水中SiO_2的浓度很可能是超过非晶质SiO_2的溶解度的，所以就会发生无机SiO_2的

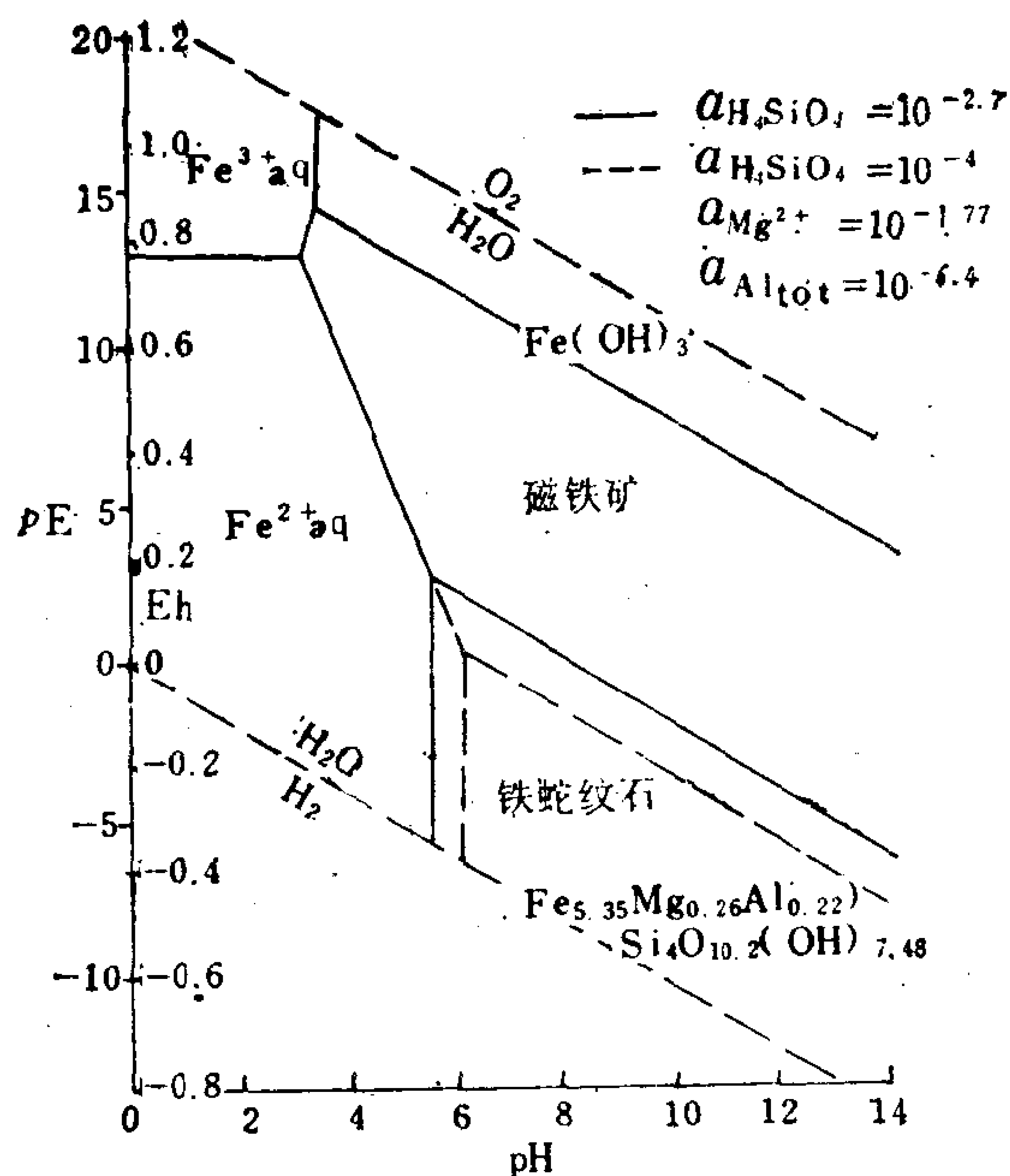


图 6.11 Fe-SiO₂-O₂-H₂O体系中某些相稳定关系的Eh-pH图解

$t=25$℃。说明成分相当自然界真实矿物的铁蛇纹石与其它Fe矿物在海水介质中的稳定关系。$a_{(H_4SiO_4)}=10^{-2.7}$代表相对于非晶质SiO₂硅酸已达饱和的海水。$a_{(Mg^{2+})}=10^{-1.77}$和$a_{(\Sigma Al)}=10^{-6.4}$代表现代海水中的平均活度

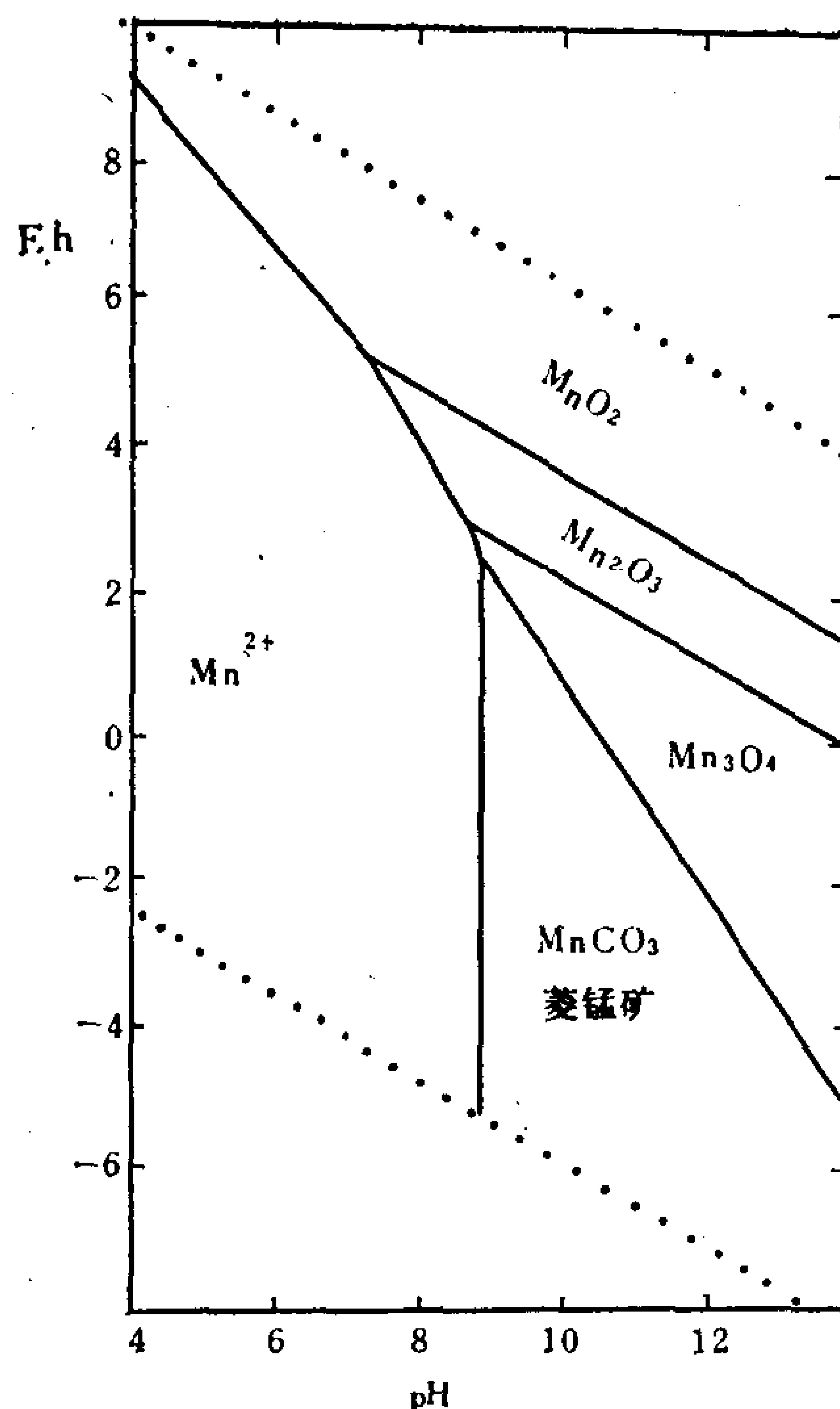


图 6.12 Mn的氧化物和碳酸盐的Eh-pH相图

$t=25$℃，$a_{Mn^{2+}}=10^{-6}$，$a_{CO_3^{2-}}=10^{-3}$
（据克劳斯科普夫，1957）

沉积。

6.3.2 锰的沉积富集作用

1．锰的表生地球化学　锰和铁在内生作用中有非常相似的地球化学行为，由于Mn^{2+}和Fe^{2+}晶体化学性质相近，二者紧密共生。据威德波尔（Wedepohl, 1980）岩浆岩和变质岩中 $Mn/\Sigma Fe=0.017$，比值非常稳定。但在地表水溶液体系中锰、铁性质差异显著，Mn/Fe比值变差很大。科瑞拉（Crerar, 1980）等提出了控制Mn在表生条件下行为的三个主要因素：1．氧化-还原体系中的溶解平衡；2．胶态迁移和吸附动力学；3．生物活动影响，在这三个方面Mn的性质都与Fe有差别，因而发生二元素的分离。科劳斯科普夫最早指出Mn和Fe在表生水溶液中分异。如图6.12示，在pH＝4—9和Eh＝0.6—0.0V的表生常见水溶液中Mn^{2+}离子呈稳定的溶解态迁移，这大大地提高了Mn的表生活动性。Mn是多价态元素，但Mn^{2+}的稳定场范围很宽，在表生水溶液中任何pH条件下 $Mn^{2+}\rightarrow Mn^{3+}$或$Mn^{4+}$的Eh值都比铁高得多，同时$Mn^{4+}$是更稳定的氧化态离子，为一种强氧化介质产物。

还原态锰的行为与铁也存在明显的差异。铁比锰具有强得多的亲硫性，硫化物的溶度积：

$$FeS=4\times10^{-19};$$
$$MnS=1.4\times10^{-15}$$

因此，体系中增高f_{S_2}引起FeS_2的沉淀，由于常量元素Fe的制动作用，S^{2-}不能成为Mn^{2+}

的沉淀剂。这样导致还原沉积体系中Fe^{2+}和Mn^{2+}的分离。图6.12中MnS的稳定范围很小（已被$MnCO_3$代替，图上未显示出来），自然界MnS是罕见的矿物。但是Fe、Mn与碳酸根反应性质相近，同时$MnCO_3$的稳定场比$FeCO_3$的大得多，因此还原体系中Mn的行为主要受CO_3^{2-}的控制。$FeCO_3$与$MnCO_3$的稳定范围也有某些差异，$MnCO_3$相对更偏于高pH值区，与$CaCO_3$的稳定区更相近。因此在海水（pH＝8）碳酸盐沉积层中锰方解石、富锰白云石是多见的沉积层，Mn^{2+}与Ca^{2+}、Mg^{2+}之间的类质同像又成为Mn分散的一种机制。

Mn在沉积氧化物相和碳酸盐相中形成工业矿床。世界规模最大的苏联尼科波尔锰矿床形成于早渐新世一个狭长的浅海盆地中。由滨岸到远岸可划分为三个相：1.氧化物相，几乎全部由锰的氧化物褐锰矿组成；2.氧化物—碳酸盐混合相，矿石为由氧化物构成的团块被锰的碳酸盐胶结组成；3.碳酸盐相，由结核状、瘤状及团块状菱锰矿和锰方解石组成。碳酸盐相距岸最远，沉积分带指示了由近岸的氧化向远岸的还原环境的过渡。

我国滇东南的斗南锰矿有相同的分带结构，据刘作铭（1985），含锰地层法郎组属中三叠世晚期拉丁尼克期，该岩系为一套陆源碳酸盐岩含锰建造，锰矿床位于粉砂岩→泥岩→灰岩的从粗到细粒级韵律序列的泥岩与碳酸盐岩之间的过渡带，与灰岩有密切关系；属海侵沉积旋迴层序。矿石矿物组合具环状分带分相特征：（1）氧化物相矿石带，主要由褐锰矿组成，处于矿体中心；（2）混合性矿石相带，为褐锰矿与钙菱锰矿和锰方解石相间的灰质氧化矿石；（3）还原相矿石相带，为钙菱锰矿和含锰碳酸盐组成的贫矿石，形成矿体的外环。此外，我国南方湘滇黔桂及北方的辽吉还广泛分布大中小型锰矿，多以沉积菱锰矿、钙菱锰矿、锰方解石，锰白云石为主要矿石，其中以含有机质、夹煤层并含有黄铁矿，胶磷矿为特征，充分证明还原体系碳酸盐沉积相对富集Mn的意义。

梅纳德（1983）等在讨论尼科波尔锰成矿机制问题时提出锰的来源可以有陆源和内源，即除由变质基底风化壳淋滤经河水搬运进入海盆地沉积以外，在成岩作用中已沉积的Mn、Fe氢氧化物及陆源碎屑矿物的分解和活化提供了补充的锰。根据尼科波尔锰矿床混合矿石带碳酸盐锰矿石胶结结核状和团块状氧化锰矿石的特征。魏德波尔指出，成岩期的还原性孔隙溶液大量活化沉积Mn氢氧化物及碎屑矿物中的锰，携带Mn向上活动以氢氧化锰形式沉淀于氧化-还原介面上，也可以菱锰矿形式沉淀于由海水扩散带入的CO_3^{2-}的反应面上。

2．深海锰结核的地球化学　深海锰结核广泛分布于各大洋海底。结核呈黑到深棕色，直径从<1—20cm，最大直径达24cm。结核中心为一由陆源岩石碎屑、化石碎块或老的锰结核碎片构成的核心；结核的外层为胶体成因的含不同比例的Mn、Fe氢氧化物层，具典型的“玛瑙构造”，并含有金属元素如Cu、Ni、Co、Zn等。如表6.7。Mn结核中许多成矿金属元素达到数十到数百倍的富集，其中Cu、Ni、Co、Zn、Mn等元素有综合利用价值。Marchig指出，产于各大洋的Mn结核金属品位是极不均匀的，主要变化为：

①近岸的Mn结核富$Fe(OH)_3$，产于大洋中心部位海底的Mn结核富Mn。

②胶体层中金属的含量与海底沉积速率、物质供给及Mn结核形成和停留时间有关。

③产于太平洋中部具低沉积速率的放射虫软泥带的Mn结核金属品位最高：Cu-1.16%，Ni-1.28%，Co-0.23%，Zn-0.14%，Mn-24.6%等，规模最大，储量达540亿吨。

关于深海Mn结核的成因目前已有几种观点，Mn、Fe氢氧化物胶体凝聚及吸附理论最受重视。Mn、Fe的氢氧化物在海水中溶解度极低，分别为Mn：$1.09\times10^{-6}\mu g/L$，Fe：$0.887\times10^{-10}\mu g/L$。据计算大陆风化产物的Fe、Mn除少部分沉积于陆相沉积层外，大部分以真溶液或胶体形式流入大洋。其中溶胶体氢

表 6.7 世界大洋锰结核的元素平均值

元　　素	锰结核均值（%）	富集系数	元　　素	锰结核均值（%）	富集系数
Tl	0.0129	286.66	Sb	0.0031	10.33
Mo	0.0412	274.66	Zn	0.0710	10.14
Mn	16.174	170.25	Y	0.031	9.39
Co	0.2987	119.48	Hg	0.50^{-4}	6.25
Ag	0.0006	85.71	La	0.016	5.33
Ir	0.935^{-6}	70.83	Ba	0.2012	4.73
Pb	0.0867	69.36	V	0.0558	4.13
Ni	0.4888	65.17	Zr	0.0648	3.92
Bi	0.0008	47.05	Fe	15.608	2.77
Cu	0.2561	46.56	Sr	0.0825	2.20
W	0.006	40.00	P	0.2244	2.13
Cd	0.00079	39.50	Al	3.0981	0.376
B	0.0277	27.7	K	0.6427	0.307
Sn	0.00027	13.50	Si	8.624	0.306

据柯罗南(Cronan)

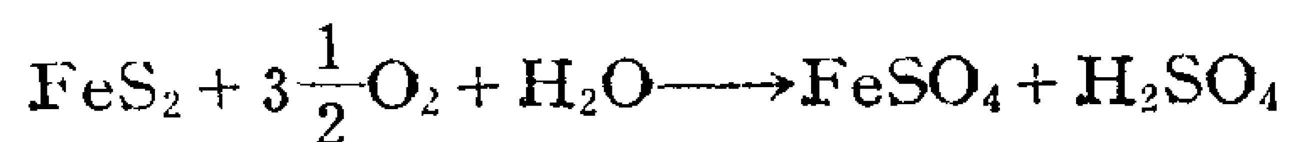
氧化铁和氢氧化锰又占优势，如每年搬运入海的溶解相Mn为2.2×10^5tMn，胶体相为4×10^7tMn，沉积于深海中为3.6×10^6t。由于Fe、Mn氧化-还原性质的差异，Mn比Fe更多地进入深海区，形成富Mn的Mn-Fe结核。由此计算，即便只考虑陆源的输送也足够形成目前大洋底的Mn结核。

氢氧化锰为负胶体，在形成、迁移和沉积过程中吸附Cu、Co、Ni、Zn等离子，分析证明这类离子与Mn有正相关关系。Fe、Mn两种胶体的聚胶作用发生在深海、水动力条件稳定，并且有成核碎屑的条件下。在沉积速率低的深海区，避开非矿物质的混入。在长时间稳定供给的条件下可以形成具工业价值的Mn结核层。

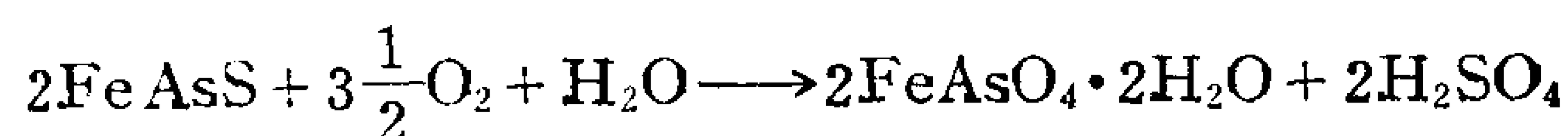
6.3.3 重金属元素的表生还原富集机制

以铜、锌、铅为代表的重金属元素具强亲硫性为显著特征。在地表氧过剩环境下被氧化、水解、溶解，形成富水的氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐和硅酸盐类次生矿物，也有一部分被生物吸收或呈被吸附状态固定于沉积物中，总的趋向是分散。只有S^{2-}是重金属元素的沉淀剂和富集剂。表生循环中一旦出现还原介质，金属元素就会集中于硫化物相，形成不同程度的富集。据一些层控矿床矿源层(矿化地层)中金属元素赋存形式研究，在具有正常丰度的地层中这些元素主要赋存在硅酸盐、碳酸盐相态中或一部分呈吸附态及有机质结合态，如Zn主要集中于碎屑组分或碎屑岩中，Pb则在碳酸盐组分中偏高，总的特征是分散。但在矿源层中金属在硫化物相态中的比例明显增大，证明主要的富集因素是硫化物相的萃取机制。

1. 原生硫化物的氧化作用　硫化物矿物的氧化作用首先表现为S^{2-}氧化为SO_4^{2-}。双硫化物首先发生氧化：



$$FeS_2+3\frac{1}{2}O_2+H_2O\longrightarrow FeSO_4+H_2SO_4$$



$$2FeAsS+3\frac{1}{2}O_2+H_2O\longrightarrow 2FeAsO_4\cdot 2H_2O+2H_2SO_4$$

Sb_2S_3、As_2S_3和Bi_2S_3也可发生类似反应。方铅矿、闪锌矿、黄铜矿可在硫酸溶液的作用下

形成硫酸盐。因此，除氧之外，可以做为硫化物氧化剂的还有三价铁的硫酸盐、硫酸和铜的硫酸盐等：



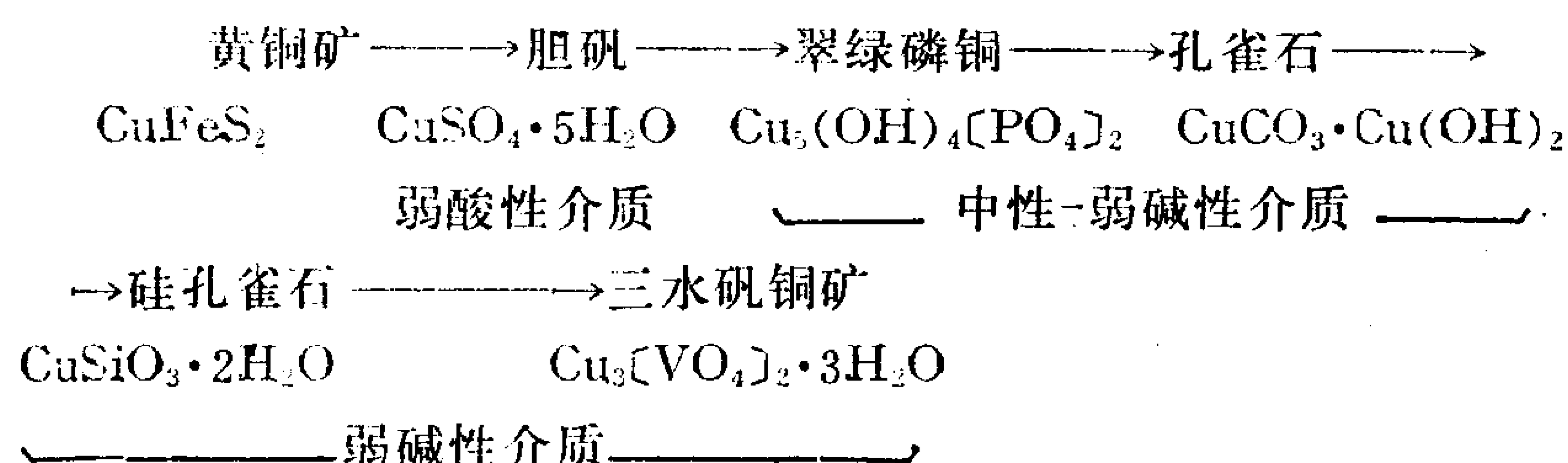
$$MeS + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S + MeSO_4 \quad (Me = Cu, Fe, Zn, Pb\cdots\cdots)$$



$$CuFeS_2 + 2Fe_2[SO_4]_3 \longrightarrow CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2S$$

研究证明，在硫化物的氧化和硫酸形成过程中，细菌（Thiobacillus thiooxidans, Thiobacillus ferrooxidans 等）起着重大作用。例如，卫自强（1976）报导过，我国湘桂地区含黄铁矿沉积碳酸锰矿床氧化带中存在上述两种硫氧化杆菌。在那里矿坑水的pH值为4到5，Eh值为0.6—0.7伏特。（国外曾经报导过，硫氧化杆菌存在的最适合的条件是水的pH值为3—4）巴斯·贝京（Bass Beking, 1963）等实验证明，通过无机方法而发生的黄铁矿氧化过程只能使介质的pH值下降到3.1（介质的Eh值为0.65伏特），但是在细菌的参加下黄铁矿的氧化过程则能使介质的pH值降低到2，Eh值升高到0.85伏特。

在氧化带形成的初期，由于硫化物的氧化，形成了大量硫酸，使氧化带中的水强烈酸性化。这种强酸性的含H_2SO_4的水立刻与围岩和矿石作用，而逐渐被碱类和盐基类的物质所中和；当矿体赋存于石灰岩中或矿体中含有大量碳酸盐脉石矿物时，酸性被中和更加强烈并且迅速。因此，初期氧化带中水溶液的酸性化，随后的逐渐被中和及最后向碱性过渡这一发展趋势，就构成了整个氧化带发展过程中影响元素迁移演化的主导因素。金属元素矿物随氧化带中水的pH值的增高而依次转化的顺序，以铜为例：



黄铜矿 ——→ 胆矾 ——→ 翠绿磷铜 ——→ 孔雀石 ——→

$CuFeS_2$　　$CuSO_4 \cdot 5H_2O$　　$Cu_5(OH)_4[PO_4]_2$　　$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

弱酸性介质　　—— 中性-弱碱性介质 ——

→硅孔雀石 ————→ 三水矾铜矿

$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$　　$Cu_3[VO_4]_2 \cdot 3H_2O$

—————弱碱性介质—————

开始形成硫酸盐，经过碳酸盐、硅酸盐，最后形成氧化物、氢氧化物和难溶解的盐类（矾酸盐、磷酸盐、钼酸盐等）。其中，随着介质pH的增长，序列中位于后面的矿物对前面矿物的交代，都与矿物的溶解度减小或稳定性增高有关。

李文达等在研究长江中下游硫化物矿床氧化带发育特征提出氧化带发育的五个阶段：表6、8.在发育良好的硫化物矿床氧化带可以观察到规则的氧化分带现象。盖瑞尔（R. M. Garrels）1954年研究了多金属矿床氧化时介质Eh和pH条件变化对氧化带中地球化学过程的影响（图6.13）。当方铅矿、闪锌矿、黄铜矿从深部还原的中性环境（C点）转变到地表氧化的酸性环境（B点）时：方铅矿转变为难溶解的铅矾；闪锌矿、黄铜矿氧化后，Zn、Cu、Fe则呈硫酸盐在溶液中被迁移。若围岩为石灰岩，随着$CaCO_3$的中和作用，溶液的pH-Eh值发生连续变化（沿B-C线）铅矾逐步为白铅矿（$PbCO_3$）交代，易溶的$ZnSO_4$转变为难溶的菱锌矿（$ZnCO_3$）而沉淀；而铜生成碱式碳酸盐（孔雀石、蓝铜矿）。若围岩为岩浆岩，由于其对酸性溶液的中和能力较弱，则介质的Eh条件变化显著，而pH值变化甚小（B-A线），直至溶液下渗到潜水面下与原生硫化物作用后才迅速中和（A-C线）。因此围岩为铝硅酸盐岩石时，含Cu溶液主要渗滤到潜水面下形成次生硫化物（铜蓝CuS、烟辉铜矿Cu_2S等）。

2. 表生还原体系　在富氧的地表条件下，局部形成的还原性环境有极端重要的地球

表 6.8 硫化物矿床氧化带发育阶段

（据李文达等，1980）

	硫酸盐阶段	碳酸盐阶段	氧化物阶段	硅酸盐阶段	络盐阶段
氧化矿物	Fe、Cu、Ag、Al的含水硫酸盐、铅矾	孔雀石、铅矾菱锌矿、石膏、蓝铜矿、菱铁矿	Fe、Mn氧化物、氢氧化物、碧玉、胶体SiO_2、重晶石	Fe、Mg、Al的硅酸盐、硅孔雀石、微晶石英、异极矿	绿松石、菱铅矾、钼铅矿、臭葱石

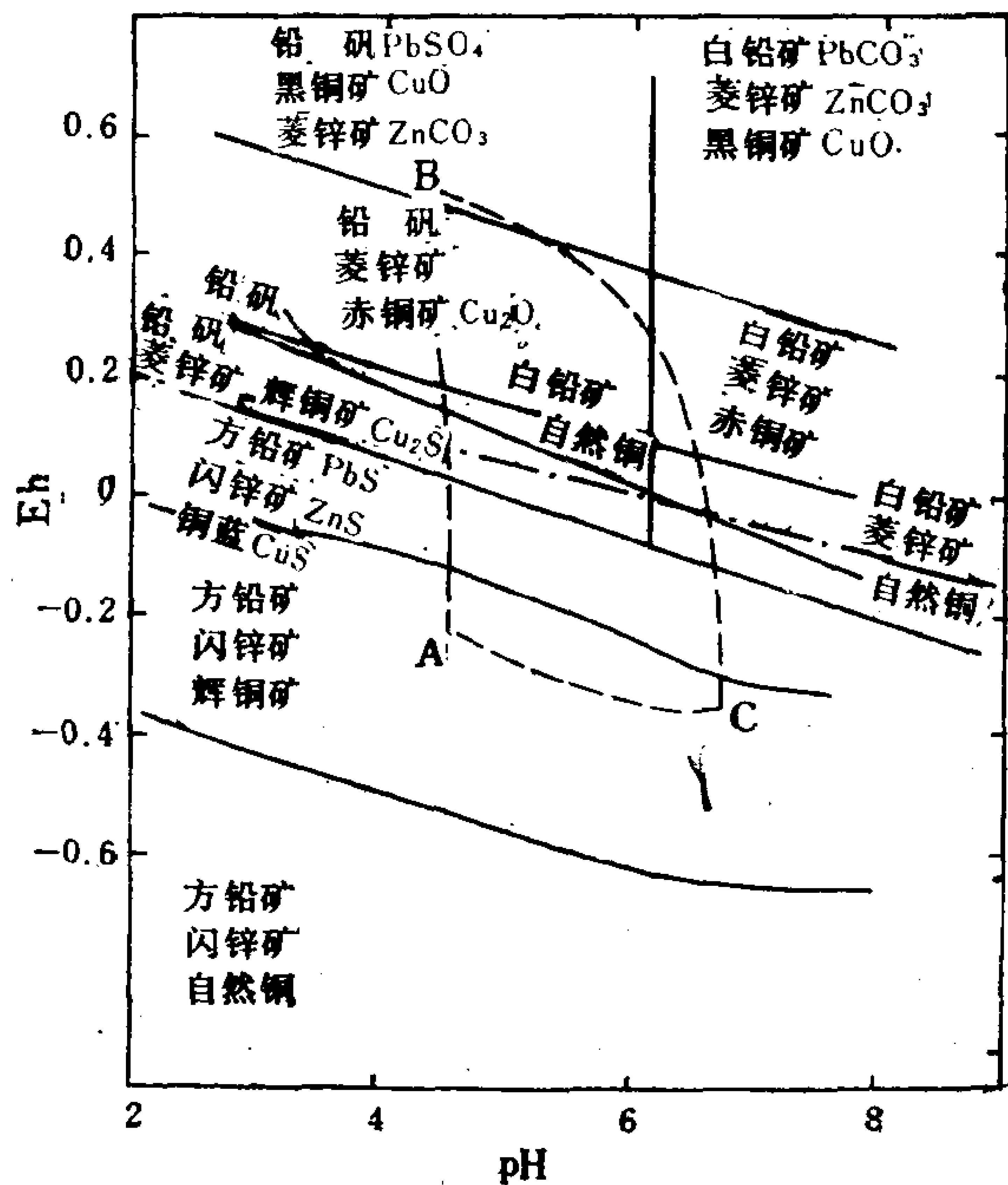


图 6.13 Cu、Pb、Zn矿物稳定场的综合图解

…氧化带和还原带界面，大体同地下水面一致；C点—矿点出露地表前的pH-Eh条件；B点—矿体出露地表时的pH-Eh条件；B-C—酸性溶液被石灰岩中和时pH-Eh条件的转化；B-A-C—围岩为岩浆岩时pH-Eh条件的变化

（据R. M. Garrels, 1954）

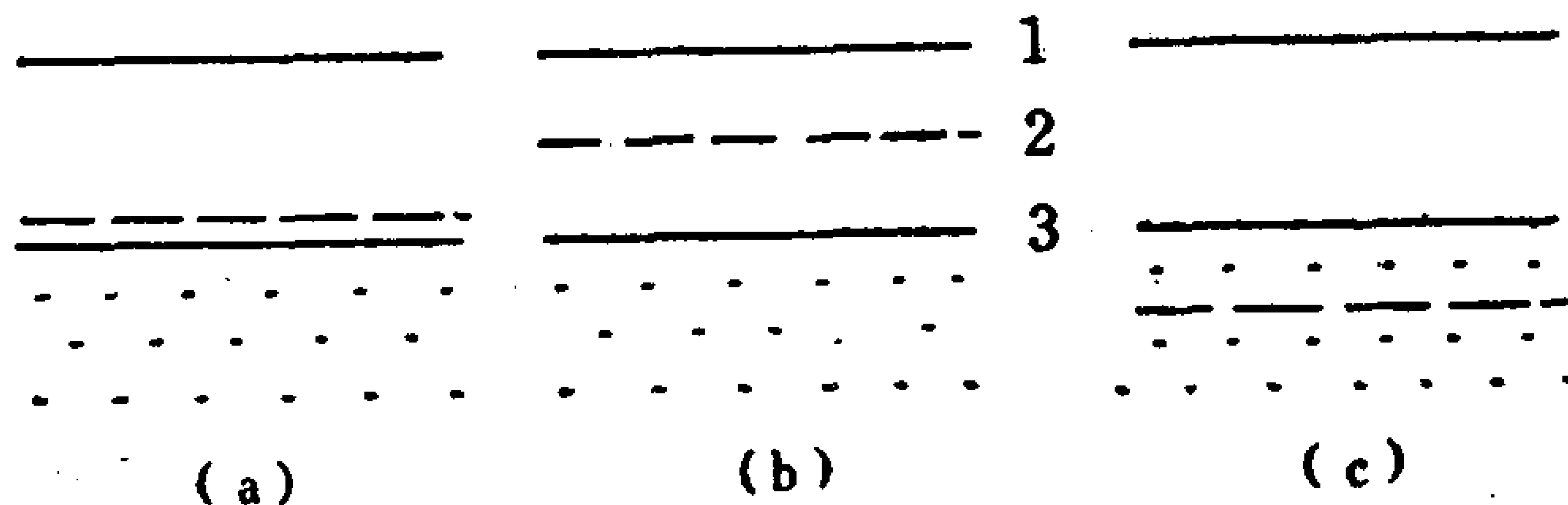


图 6.14 水-沉积物界面与氧化-还原界面关系

(a) 两界面位置一致，(b) 还原界面高于水-沉积物界面，(c) 氧化-还原界面低于水-沉积物界面，1—海水面；2—还原面；3—水-沉积物界面

化学意义。在其中形成特征的还原沉积物，如碳质页岩，碳质灰岩，沉积菱铁矿层，以鲕绿泥石为主的沉积铁硅酸盐，沉积黄铁矿层以及块状Pb、Zn、Cu等同生硫化物。这类沉积物微量元素组合和赋存形式有特殊性，代表一组特定的化学反应类型。为了定量地划分氧化和还原条件的界线，在表生循环中需补充一个反应界面，即氧化-还原界面，在界面上Eh≅0.00V，（pH＝4－9），该界面可以与地圈界面一致如图6.14a，也可以不一致如图6.14b、c。其直观标志为有机质和有机碳的存在。

大气圈是地球的氧储存库，大气渗入面前锋即为氧化还原交替面。在表生作用某些局部范围内，能够排除氧的渗入，形成还原体系的条件主要有三个作用：

1）水的阻隔和缓冲作用：O_2 在水中的溶解度很低（4mg/100gH_2O），同时受温度压力影响。如根据海水双层模型，海水只在表层（深约150m±）为氧化或弱氧化环境，表层海水的厚度取决于潮、浪的活动幅度涉及的溶解氧的补给。表面海水以下水动力条件稳定，压力增大可以视为与大气氧隔绝。在表生条件下水可以看成是还原介质。

2）生物和有机质的还原作用：大多数还原沉积物与富有机质或生物活动有关。有机质在表生循环中是强还原剂，同时具有高丰度。生物活动产生的有机质连续不断的供给是地表唯一可以同大气氧抗衡的还原剂。因此，甚至可在直接与大气接触的地表形成还原介质，如土壤的A层，沼泽等。

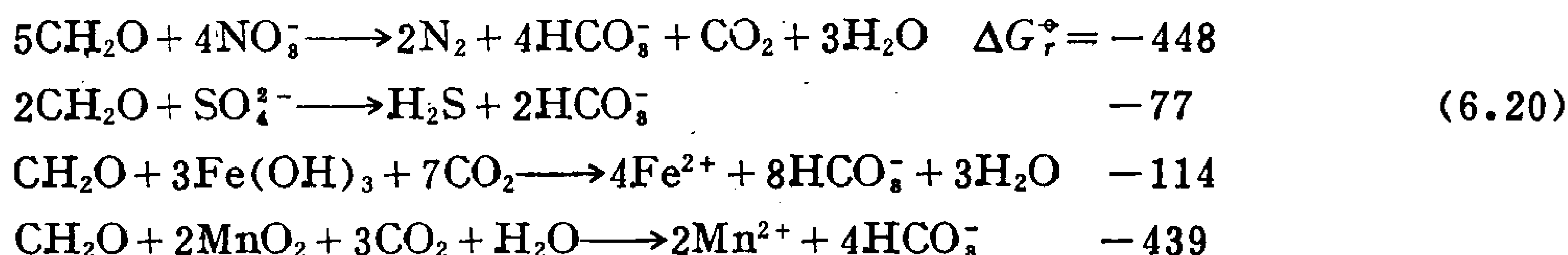
3）内生作用形成的具有还原介质特征的地质体，如富Fe、Mg矿物的岩石及硫化物矿石等。

有机质的还原反应如下：有机物质是一种通过生命活动合成的具有高化学能、热力学上与地表环境不平衡的物质状态，一但生命活动结束，有机质就变为不稳定，有与环境发生反应的强烈倾向。方程式为：



$$CH_2O + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \qquad (6.19)$$

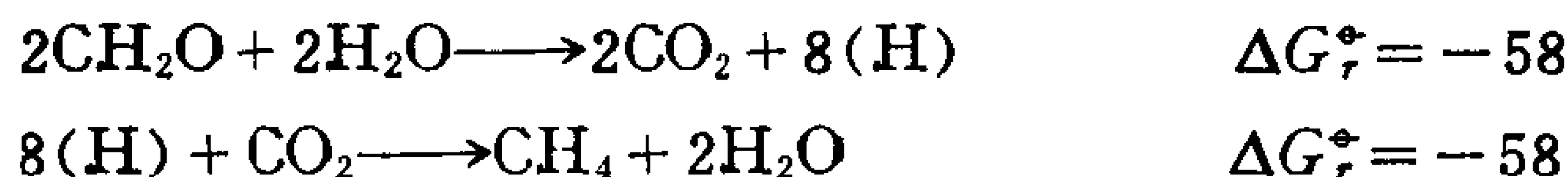
该反应$\Delta G_r^\circ = -1987.4$J/mol，是高效能的"除氧"反应，具不可逆性，形成稳定的CO_2和H_2O。在体系内自由氧被消耗尽以后，有机质便可进一步夺取化合物中的氧，使后者由氧化态变成还原态：



$$\begin{aligned}
&5CH_2O + 4NO_3^- \longrightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O \quad && \Delta G_r^\circ = -448 \\
&2CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^- && -77 \qquad (6.20)\\
&CH_2O + 3Fe(OH)_3 + 7CO_2 \longrightarrow 4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + 3H_2O && -114 \\
&CH_2O + 2MnO_2 + 3CO_2 + H_2O \longrightarrow 2Mn^{2+} + 4HCO_3^- && -439
\end{aligned}$$

以上反应都是在细菌催化剂作用下完成的。实验证明在厌氧细菌作用下，有机质还原海水硫酸盐的反应速率可以提高近千倍。因此只要在体系中有足够的有机质，上列反应进行得迅速而彻底。

在强还原剂作用下还可以形成CH_4，H_2等，反应如下：



$$\begin{aligned}
&2CH_2O + 2H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 8(H) \qquad && \Delta G_r^\circ = -58 \\
&8(H) + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O && \Delta G_r^\circ = -58
\end{aligned}$$

3．还原沉积物的元素组合特征及其结合形式　在许多富有机质的沉积物和沉积岩中，某些微量金属元素显示出特殊高的富集程度。例如，表6.9所列资料说明，沉积物中主要与碎屑部分有关的元素（Ba、Co、Cr、Rb和Zn）的含量同细粒碎屑沉积物相比要低得多，而某些重金属元素Mo、Ni、V、Zn明显富集。

表 6.9 近海岸富有机质沉积物中微量金属的含量（ppm）

（据S.E.Calvert综合资料，1976）

	1	2	3	4
Ba	198	—	270	—
Co	—	7	—	12
Cr	—	54	42	84
Cu	68	45	64	30
Mo	53	26	—	33
Ni	108	26	146	67
Pb	12	—	51	24
Rb	49	—	—	—
Sr	523	—	233	—
U	41	—	—	15
V	—	66	95	98
Y	23	21	—	—
Zn	68	71	—	147
Zr	78	76	—	82

1. 西南非洲 2. 不列颠哥伦比亚萨尼奇港湾 3. 加里福尼亚海湾 4. 黑海

表 6.10 西南非洲陆棚富有机质沉积物中超过陆源组分和钙质组分应含金属的过量部分的数量估计

（据 S.E.Calvert, 1976）

	1	2	3	4	假定全与有机物质结合	假定全与硫化物相结合
Cu	68	15	4	81	269	2105
Mo	53	2	2	96	1644	9389
Ni	108	20	5	75	446	3219
Pb	12	25	8	67	34	319
Zn	68	18	4	78	351	2770

1. 干的无盐沉积物(含11.2%有机碳，12.7%$CaCO_3$和25.2%蛋白石)17个分析结果平均。 2. 相同样品陆源组分中金属平均占总量的百分数。3.相同样品的碳酸盐部分中金属平均占总量的百分数。 4. 扣除陆源组分和碳酸盐部分后，金属过量部分占总量的百分数。

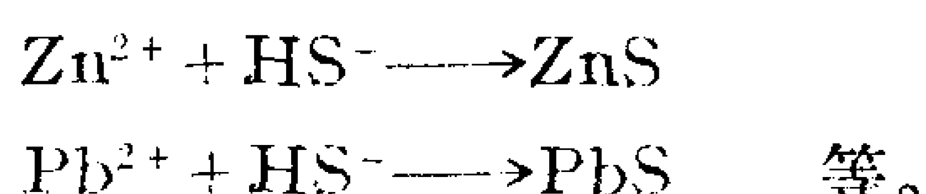
柯蒂斯（Curtis, 1966）根据沉积物中Cu、Mo、Ni、Pb和Zn含量同有机碳的含量之间存在明显相关性，而认为这些微量金属的富集直接与岩石中的有机碳有关。卡尔弗特通过从富有机质沉积物（采自西南非洲陆棚）的某给定金属的总含量中减去该金属在陆源组分、蛋白石和钙质组分中的大概含量，来估计沉积物中过量部分金属的数量（表 6.10）。在某些样品中，按此法计算出的过量部分的金属数量较之陆源组分和钙质组分中该金属的含量还要高。其中钼显示出最大富集。

为了判断“过量金属”在沉积物中的可能存在形式，卡尔弗特根据沉积物中有机碳、硫和过量金属含量（表 6.10 中第 4 栏数据），估计了有机物质和硫化物相中金属的最大可能含量（表6.10中）。

计算结果表明，有机质及与其有成因关系的硫化物是重金属元素的富集剂。有机质富

集金属的机制有三种作用：（1）有机质还原 SO_4^{2-} 生成亲硫元素的沉淀剂 S^{2-}，促使其沉淀；（2）活的生物体吸收金属元素；（3）生物死后的有机质或有机碳吸附金属离子。对比各方面资料，第1种富集机制效能最强。

4. 沉积重金属硫化物　层状和层控矿床中常见的纹层状闪锌矿矿石，以及纹层状黄铁矿，磁黄铁矿矿石等无疑是矿石矿物直接由海水沉淀下来的产物。其特征是多与泥质或碳酸盐层互层。根据硫同位素资料大多属“重硫型”，即海水硫酸盐被有机质还原成 H_2S，（详见5.4.2节）。这一反应在富有机质的滞流海盆地中是迅速进行的，海底还原性水层中充满了 H_2S、HS^- 和 S^{2-} 离子。根据正常海水中 SO_4^{2-} 与 Fe^{2+}、Cu^{2+}，Zn^{2+}、Pb^{2+} 离子浓度比，SO_4^{2-} 为过剩组分，其摩尔浓度超过上列所有重金属离子摩尔浓度的总和约50万倍。高浓度的还原态硫在整个水域中扩散，同时捕集海水中的重金属离子形成硫化物沉淀：



$$Zn^{2+} + HS^- \longrightarrow ZnS$$
$$Pb^{2+} + HS^- \longrightarrow PbS \qquad 等。$$

其中ZnS和PbS的活度积极低，（分别为 1.2×10^{-23} 和 1.1×10^{-29}）

假设底层还原性海水中 $a_{S^{2-}} = 10^{-4}$，

则有：
$$a_{Zn^{2+}} = 1.2\times10^{-23}/10^{-4} = 1.2\times10^{-19}$$
$$a_{Pb^{2+}} = 1.1\times10^{-29}/10^{-4} = 1.1\times10^{-25}$$

即海水中 Pb^{2+}、Zn^{2+} 离子的活度分别在 10^{-25} 和 10^{-19}mol/L 时便已达到饱和态，应迅速与 S^{2-} 反应沉积出 ZnS 和 PbS。根据现代平均海水：$[Zn^{2+}] = 7.6\times10^{-8}$mol/L，$[Pb^{2+}] = 2\times10^{-10}$mol/L；已远远超过了活度积容许的饱和限。因此在富含 H_2S 的还原性水层中，从正常海水的稀薄溶液也能沉淀出来ZnS和PbS。

若形成大规模的矿化层，金属元素需要不断地补给，在暂不考虑火山源和热卤水源的前提下，正常沉积环境中可以有以下几种补给途径：①外海的补给；②陆源带入物的补给，包括新带入的可溶性金属离子、胶体及碎屑物中的金属元素。在这个意义上早期和晚期堆积于盆地中的碎屑物，在沉积或早期成岩作用中都可以成为金属元素的补充源。

浅海海湾、泻湖、礁堤，近岸陆棚等沉积相是形成还原沉积水域的最佳环境，从构造上讲，围绕大陆边缘断续发育的陆缘凹陷带，裂谷带都有形成上述相环境的构造背景。同时这里也是陆源物质大量供应碎屑堆积源源补给的地带。按照上述机制只要在这个带上形成了还原性水盆地，则由陆源带入的一切形式的Pb、Zn、Cu、Fe、Ag、As、Mo、Ni等亲硫重金属元素都有可能被捕集在还原性沉积层中。以上金属元素沉积富集作用至少可以说明一部分层控矿床矿源层的形成机制。

Fe、Cu、Pb、Zn硫化物的沉积分异作用问题，应从由地质环境控制的还原体系中硫的浓度因素解决。从大量矿床实例总结出来的沉积硫化物矿床赋存规律是：铜和一部分锌多在砂岩、粉砂岩层中赋矿，也出现在以碎屑岩为主的页岩中；铅、锌硫化物矿富集于碳酸盐层及碳酸盐与泥质岩石的层间过渡带上；而铁硫化物则在富含有机碳的泥质岩中居多，且大多为硫铁多金属复杂成分矿床。

以上四个元素的亲硫性：Cu>Pb>Zn>Fe；按硫化物活度积数据，也有同样的顺序。在体系 S^{2-} 不足的条件下，由低 $a_{S^{2-}}$ 到高 $a_{S^{2-}}$ 的顺序中，首先进行反应的是 Cu^{2+}，即在 $a_{S^{2-}}$ 极低的时候，CuS化合物便已经达到了活度积容许的饱和限，如按海水中 $[Cu^{2+}] = 8\times10^{-9}$，则 $[S^{2-}] \approx 7.5\times10^{-28}$ 时，就可以沉淀铜硫化物。而此时对PbS、ZnS和FeS都未达

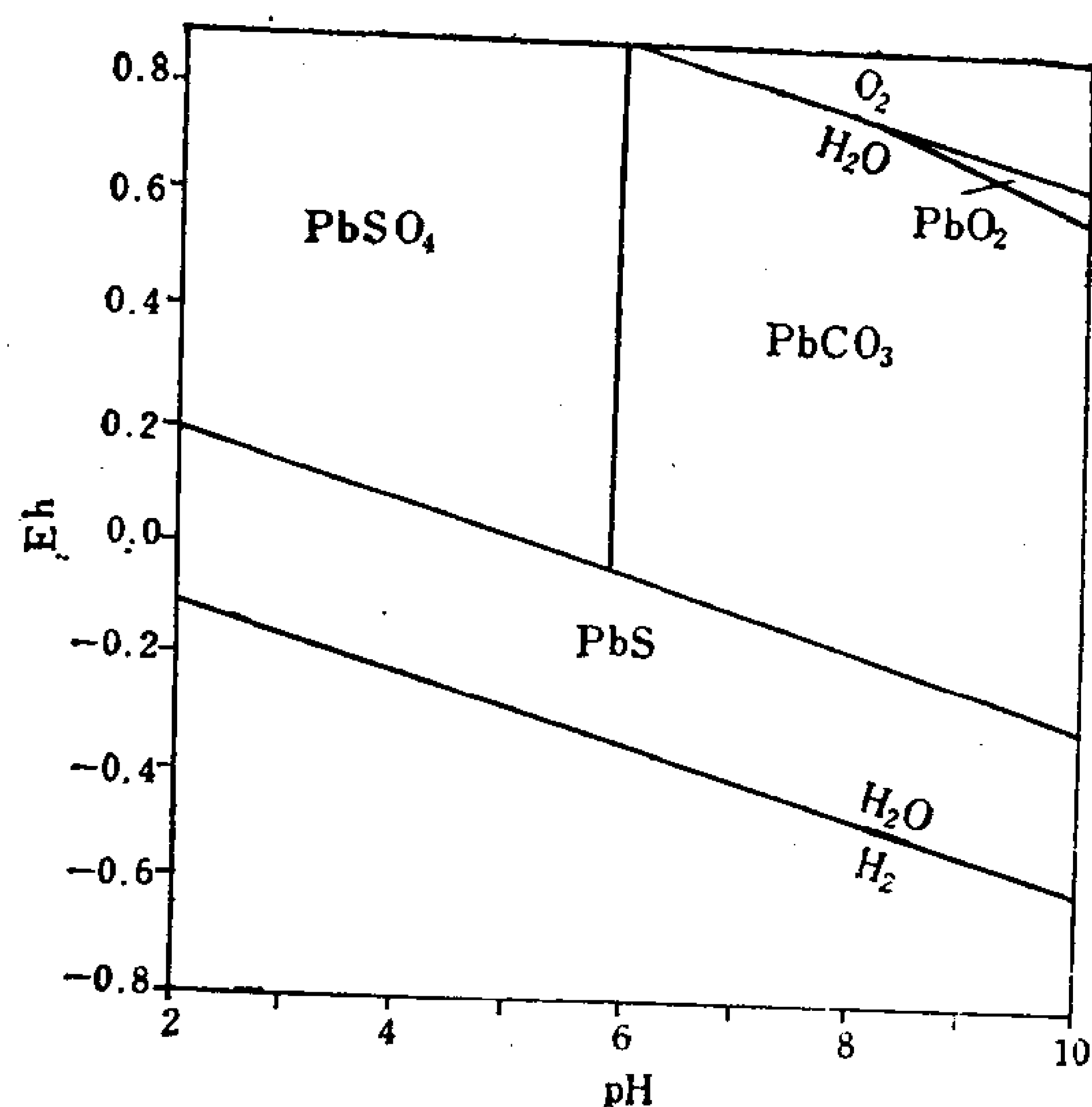


图 6.15 Pb-S-O体系Eh-pH相图
$t=25℃$，$p=101325Pa$，$\Sigma S=10^{-1}$，$\Sigma CO_2=10^{-2}$
（据Cornelis）

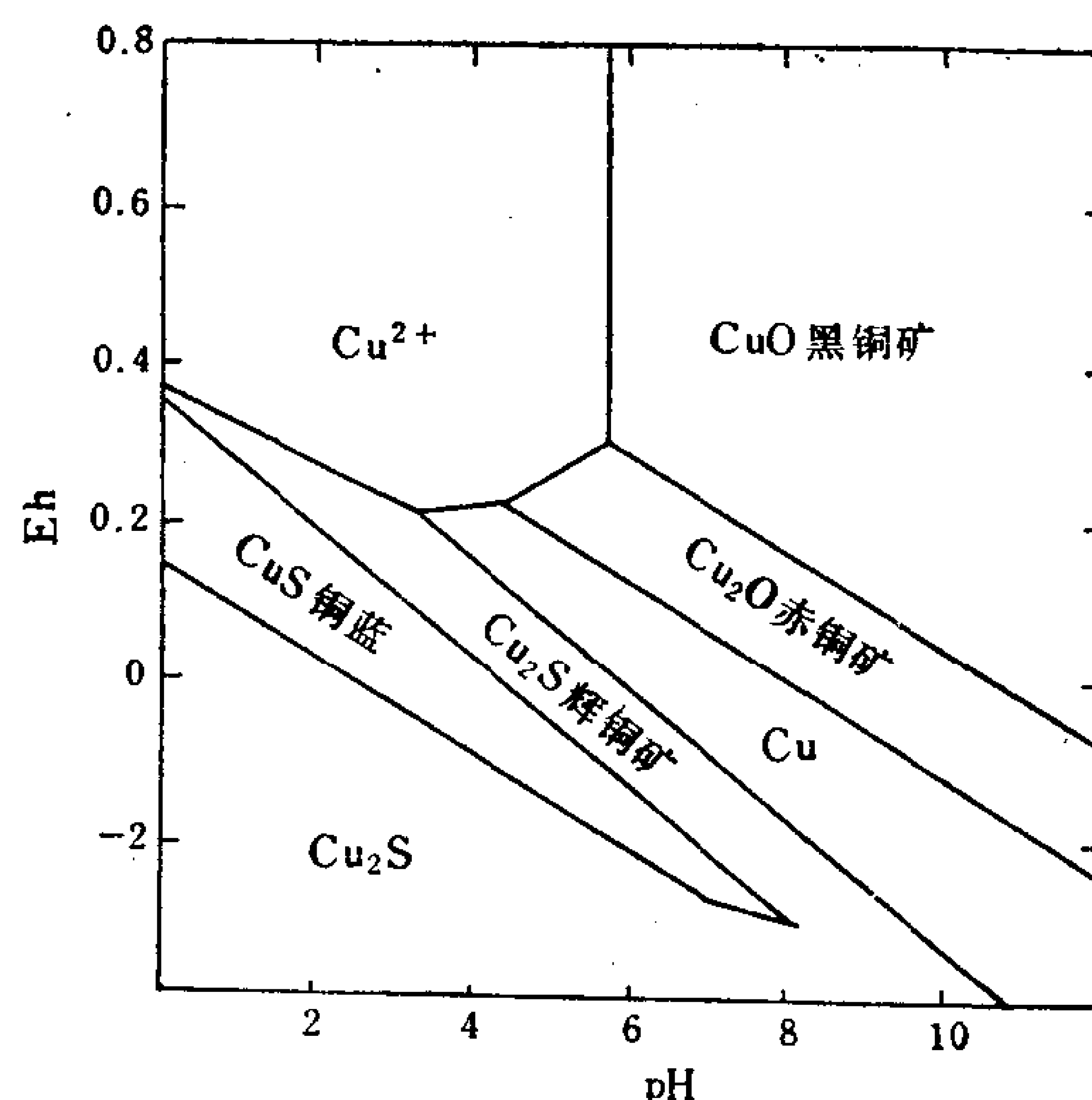


图 6.16 Cu-S-O体系Eh-pH相图
$t=25℃$，$p=101325Pa$，$\Sigma S=10^{-4}$，
（据Rose，1976）

到饱和限，而不反应。随体系还原硫浓度增高，开始进行反应的顺序为：Pb、Zn、Fe；其要求的$[S^{2-}]$为：5.5×10^{-20}，1.6×10^{-16}和1×10^{-11}mol/L。

图6.15，6.16为Pb、Cu与S-O体系的Eh-pH相图。在相近似的温压条件及ΣS体系中，各相图的硫化物和氧化物的稳定场界限是一条高度不等的斜线。其中Fe线位置最低，Pb线其次，Cu线最高；如都取pH=8，则：Fe_2O_3-FeS_2的分界点Eh=－0.20V；$PbCO_3$-PbS的分界点约Eh=－0.16V；Cu-Cu_2S(辉铜矿)的分界点约为Eh=－0.15V。其中Cu-S-O相图中$\Sigma S=10^{-4}$，为低硫体系，如果$\Sigma S>10^{-4}$，则该线应明显提高位置。相图的资料说明，在低温条件下Cu_2S在氧化-还原电位较高的环境中便可形成且稳定；PbS则需在稍低的Eh条件（弱还原条件）；而FeS则要求更强的还原条件才能沉淀，体系中$a_{S^{2-}}$更高，这个顺序与按活度积排列的顺序一致。

砂岩、粉砂岩一般沉积于近岸浅海带，属弱氧化到弱还原性环境，此带水浅、水动力条件强，有机物质难于保存，大多被氧化分解，仅有微弱的还原反应形成的低ΣS值，只能够与强亲硫的Cu^{2+}，(Ag^{+})反应形成硫化物。Pb、Zn则需更还原的体系才能沉淀，适宜的条件是浅海潮坪，和潮下带的碳酸盐沉积相，为弱还原条件。此时Cu同样也沉淀，形成以Pb、Zn为主或Cu、Zn，或Cu、Pb组合的矿化。在堆积速率低的弱补偿盆地有可能形成Pb、Zn层状富矿体。与之相比，FeS的沉积要求更强的还原条件，更深的水，多形成于海湾或泻湖相的细粒泥质沉积层中。低Eh值，高ΣS体系、H_2S为过剩组分时，能捕集所有的亲硫元素沉淀，形成硫铁多金属组合的矿化。因此还原沉积体系中Cu、Pb、Zn、Fe硫化物的分异的实质是水域的$a_{S^{2-}}$值控制的结果，在地质上表现为不同的沉积相，及其代表性的沉积岩。

6.4 化学沉积岩

化学沉积岩的组成及形成机制具有全球接近一致的特征，其成因受矿物溶解度控制。

6.4.1 石灰岩的化学沉积作用

1. $CaCO_3$-CO_2-H_2O 体系 该体系中存在下列一组化学反应：



$$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-} \tag{6.21a}$$



$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^- \tag{6.21b}$$



$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-} \tag{6.21c}$$



$$H_2O = H^+ + OH^- \tag{6.21d}$$



$$H_2O + CO_2 = H_2CO_3 \tag{6.21e}$$

五个方程式中四个反应是独立的，列出各化学反应平衡常数与各物质浓度间的关系式：

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = Ka \tag{6.22a}$$

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = Kb \tag{6.22b}$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = Kc \tag{6.22c}$$

$$[H^+][OH^-] = Kd = 10^{-14} \tag{6.22d}$$

$$\frac{[H_2CO_3]}{p_{CO_2}} = Ke \tag{6.22e}$$

应用反应自由能公式及化学等温方程(3.53)计算不同温度下的平衡常数，如表6.11。

表 6.11 $CaCO_3$-CO_2-H_2O体系的反应平衡常数

温度 ℃	$-\log Ka$	$-\log Kb$	$-\log Kc$	$-\log Ke$	温度	$-\log Ka$	$-\log Kb$	$-\log Kc$	$-\log Ke$
0	8.02	6.56	10.62	1.12	25	8.34	6.35	10.33	1.47
5	8.09	6.52	10.56		30	8.40	6.33	10.29	
10	8.15	6.47	10.49		40	8.52	6.30	10.22	1.64
15	8.22	6.42	10.42		50	8.63	6.29	10.17	
20	8.28	6.38	10.38		80	8.98	6.32	10.12	

$CaCO_3$-CO_2-H_2O 体系在恒温和给定 p_{CO_2} 的条件下建立体系的总体平衡。根据计算的各平衡常数值解方程组便可求出一定条件下 $CaCO_3$ 的溶解度、pH 值以及各离子类型的浓度。解方程时应注意，上列五个方程中有四个是独立的，包括七个变量：$[Ca^{2+}]$、$[CO_3^{2-}]$、$[HCO_3^-]$、$[H_2CO_3]$、$[H^+]$、$[OH^-]$、p_{CO_2}，除根据具体条件给定 p_{CO_2} 值外还应补充两个方程：①据电中性原理，体系中正、负电荷总数相等，即：

$$2n_{Ca^{2+}} + n_{H^+} = 2n_{CO_3^{2-}} + n_{HCO_3^-} + n_{OH^-} \tag{6.23}$$

②按CO_2溶解类型加和公式得：

$$\sum CO_2 = n_{HCO_3^-} + n_{CO_3^{2-}} + n_{H_2CO_3} \tag{6.24}$$

设方解石与纯水处于平衡状态，当25℃时$p_{CO_2}=0$，解方程组(6.22)得：(设〔x〕$=n_x$)

$$n_{Ca^{2+}}=10^{-3.9};\quad n_{CO_3^{2-}}=10^{-4.4};$$
$$n_{HCO_3^-}=10^{-4.05};\quad n_{H_2CO_3}=10^{-7.6};$$
$$n_{H^+}=10^{-9.95};\quad pH=9.95,$$

因此，与不含CO_2的纯水平衡时（25℃），方解石的溶解度为1.3×10^{-4}mol=13mg/L，溶液呈碱性。

这样的体系暴露于空气中，即与大气的p_{CO_2}达到平衡，则$p_{CO_2}=10^{-3.5}$，计算结果见第三章。因此$CaCO_3$在水溶液中的溶解与沉淀受温度，p_{CO_2}和pH值控制。其中〔H^+〕与p_{CO_2}之间呈指数关系，据恩格尔哈特公式为（当$p_{CO_2}<10^{-3}$时）：

$$[H^+]=\left(\frac{K_b^2\cdot K_c\cdot K_e^2\cdot p_{CO_2}^2}{2K_a}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{6.25}$$

由（6.25）式可知水溶液的酸性与平衡的p_{CO_2}呈指数关系增长。同时溶解于其中的$CaCO_3$量也有类似的增长关系：

$$[Ca^{2+}]=\left(\frac{K_a\cdot K_b\cdot K_e\cdot p_{CO_2}}{4K_c}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{6.26}$$

即随平衡p_{CO_2}增高，$CaCO_3$的溶解量按指数关系增大。图6.17示，$CaCO_3$的溶解度与p_{CO_2}的对数呈线性增长。而温度则有相反的影响。当：$p_{CO_2}>10^{-2}$(pH<7.3时）时，(6.21）方程组的计算需按：$a=\gamma\cdot c$，$CaCO_3$的溶解量提高。如当$p_{CO_2}=1$时实测$CaCO_3$浓度比计算活度大1.4倍。

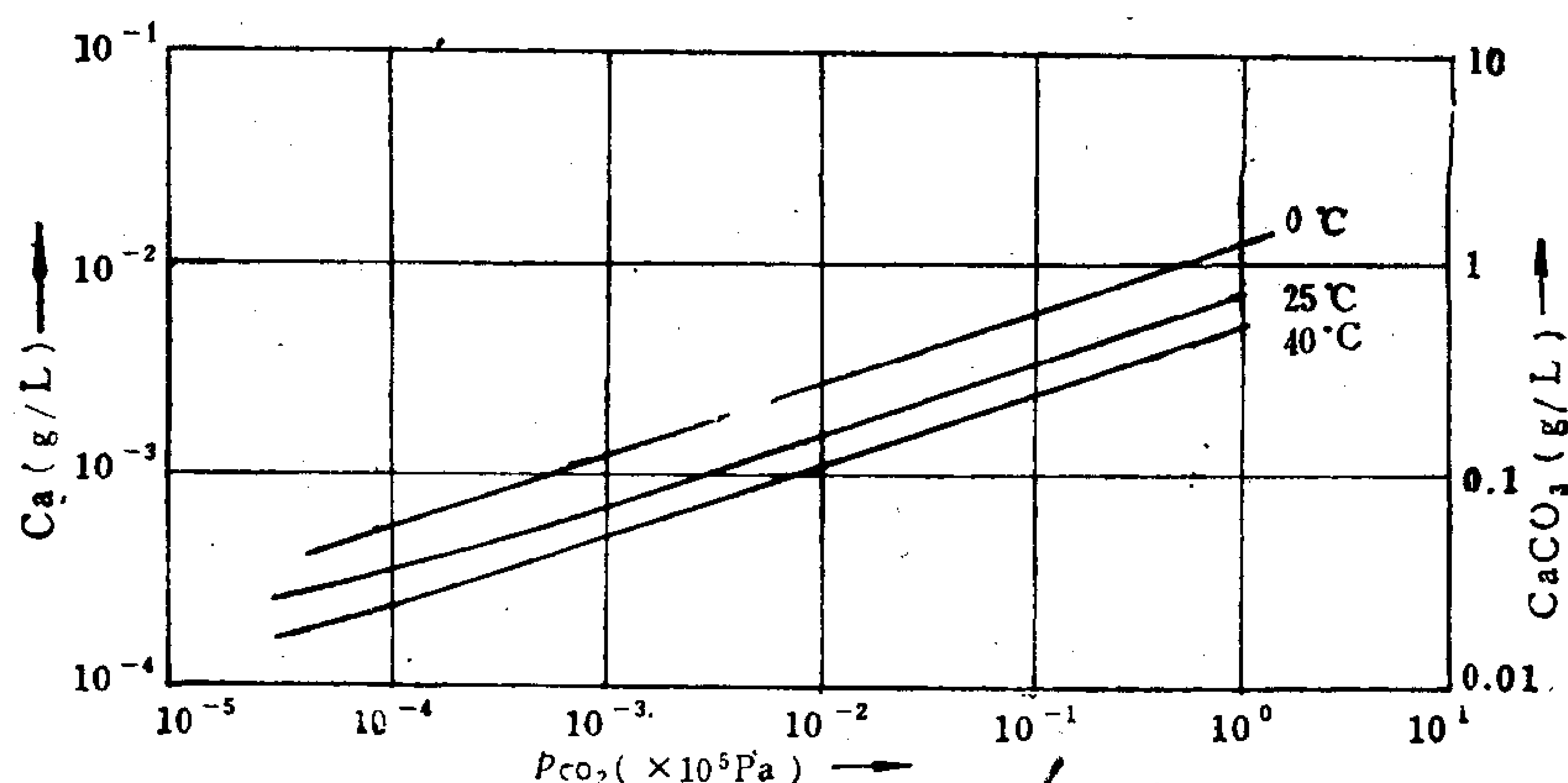


图 6.17　纯水中$CaCO_3$溶解度与p_{CO_2}及温度的关系

（据吉麦林，1961）

2．碳酸钙的溶解和沉淀　Ca和CO_2是表生条件下的常量组分，地表水溶液体系多处于$CaCO_3$的饱和度附近。因此地表条件下发生频繁的$CaCO_3$的溶解和沉淀作用，在有利条件下形成厚层大规模的碳酸盐岩层。自然水体系$CaCO_3$的平衡和沉积除受p_{CO_2}，pH值（作为更大范围的环境因素），温度控制外，还受海水深度、体系中其它离子的浓度、以及生物活动等影响。

当体系的温度降低或p_{CO_2}增加，或两者同时发生，$CaCO_3$溶解，如石灰岩区地下水活动形成的岩溶现象；当体系的温度升高或p_{CO_2}下降，则发生$CaCO_3$的沉淀，反应（6.20a）

向左移动，如岩溶地区地下水出露地段形成的钟乳石和石荀等现象。同样原因，高纬度寒冷地带洋流到达赤道地区也会把携带的$CaCO_3$沉淀出来。在海水垂直剖面上深水区因温度低、静水压力大（或生物成因CO_2补充），使反应（6.20）的Ka增大，所以$CaCO_3$的溶解度增大，因此一般深海中$CaCO_3$是不饱和的；相反在浅海区（<200m），温度高、压力小，Ka变小，海水中$CaCO_3$达到过饱和。贝尔纳根据热力学理论计算了一个海洋剖面的不同深度的溶度积常数Ka，见表6.12及图6.18。为了对理论计算结果与深海实际饱和状态相对比，贝尔纳应用太平洋和大西洋两个实测剖面不同深度的$n_{Ca^{2-}}$和$n_{CO_3^{2-}}$资料计算了实际溶度积Ka'，（设盐度为常数），公式为：

$$Ka' = \gamma_{Ca^{2+}} \cdot n_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot n_{CO_3^{2-}} = \frac{A \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot n_{Ca^{2+}}}{pH/K_c \cdot \gamma_{HCO_3^-} + 2/\gamma_{CO_3^{2-}}} \qquad (6.27)$$

式中A为滴定碱量，$A = n_{HCO_3^-} + 2n_{CO_3^{2-}}$。结果列于表6.12及图6.20。

表 6.12 $CaCO_3$在海水中的饱和度

（据Berner，1965）$Cl^- = 19‰$，$A = 2.3 \times 10^{-3}$ mol/L，$m_{Ca^{2+}} = 0.103$

深度(m)	压力(Pa)	温度 ℃	Ka-10^9	太平洋(摩利1962)		大西洋(哈维1955)	
				pH	$K'a \cdot 10^9$	pH	$K'a \cdot 10^9$
0	0	20	4.9	8.2	12.8	8.2	12.8
500	5066250	13	6.2	7.8	5.5	7.6	3.6
1000	10132500	6	7.4	7.6	3.2	7.7	4.0
2000	20265000	5	9.7	7.6	3.7	7.9	6.8
3000	30397500	4	12.8	7.6	4.2	7.8	6.3
5000	50662500	3	21.2	7.6	5.3	7.8	7.9

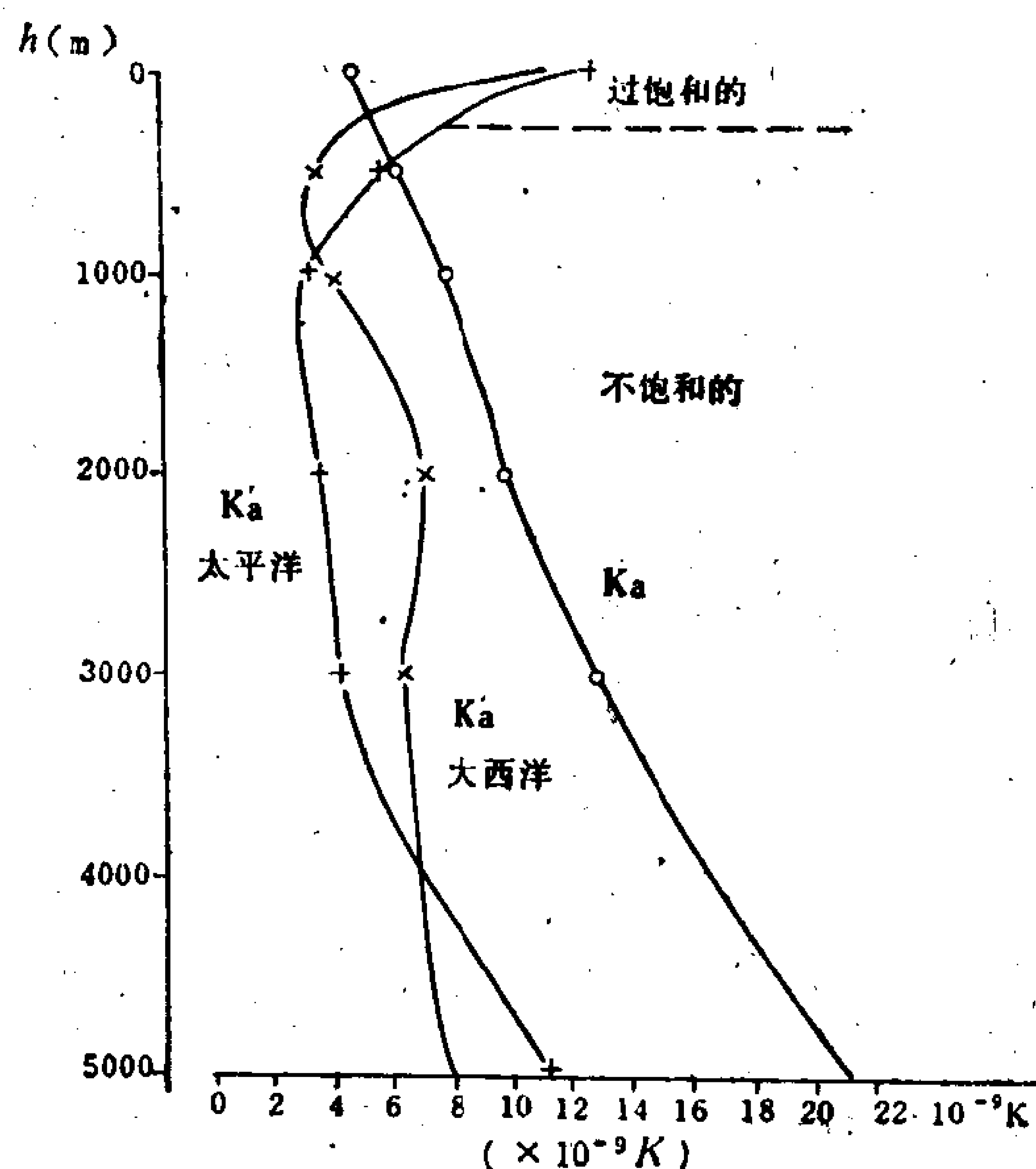


图 6.18 海水中$CaCO_3$的饱和度

（据Berner，1965）

表、图所列实测和计算结果表明，随海水深度增高Ka值总体是升高的，热力学计算还表明，海水只有表层的几百米内 $CaCO_3$ 是饱和或过饱和的，大约自 300 米以下的深水变为不饱和。海水中 $CaCO_3$ 的饱和度决定着海洋中碳酸盐沉积物的形成和分布。现代沉积观察表明，海相石灰岩主要形成于范围较窄的饱和度高的温暖的浅海。

恩格尔哈特（1977）指出，深海盆地中的碳酸盐主要来自有孔虫等浮游生物的遗骸。由于深海$CaCO_3$ 的不饱和性，在深海底部钙质介壳被分解。当供应量超过分解速率时可形成深海碳酸盐沉积层，以生物碳酸盐为主。

6.4.2 白云岩的成因问题

白云岩构成地壳碳酸盐岩的重要组成部分，白云岩的丰度总体上随地质年代而增长。但是关于白云岩的成因问题目前仍是沉积学和地球化学中的一个悬而未决的课题。

白云石的溶度积同方解石一样随着温度的升高而降低，减低p_{CO_2} 也能降低白云石的溶解度。因此，白云石—CO_2-H_2O体系中升温、减p_{CO_2} 和 pH 升高都能引起白云岩的沉淀。根据粗略的低温白云石的溶度积测定（低温条件下白云石与水溶液之间的反应进行非常缓慢），白云石的溶度积为：

$$[Ca^{2+}]\cdot[Mg^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}]^2 \approx 10^{-17} \qquad (6.28)$$

根据白云石与方解石经常共生的现象，考查饱和溶液中 $[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}]$ 比值是有意义的：



$$2CaCO_3 + Mg^{2+} \longrightarrow CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+}$$

在与方解石和白云石同时平衡的溶液中：

$$K_{方-白} = [Ca^{2+}]/[Mg^{2+}] = K_{方}^2/K_{白} = 10^{0.32} \qquad (6.29)$$

因此，在与两种矿物同时平衡共存的溶液中Ca^{2+}摩尔浓度大约是Mg^{2+}的两倍。所以可以预测：溶液 $[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}] > 2$时应沉淀方解石；$[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}] < 2$ 时应形成白云石。据盖瑞尔（Garrels，1965），实例海水中白云石组成离子活度积为：

$$a_{Ca^{2+}}\cdot a_{Mg^{2+}}\cdot a_{CO_3^{2-}}^2 = 1.2\times10^{-15}$$

这个数值比白云石的溶度积（10^{-17}）大100 倍。因此，海水对白云石也是强烈过饱和的。同时，海水中摩尔浓度比 $n_{Ca^{2+}}/n_{Mg^{2+}} = 0.19$，根据理论计算，应出现白云石的沉淀而不是方解石。

尽管存在高度的过饱和，研究表明从未观察到大量的白云石直接从海水中沉淀的现象。在实验室中也未在低温条件下，在成分近于海水的溶液中合成白云石；但在高温(>50℃）下已获得成功。这说明从低温溶液直接沉淀白云石的障碍在于动力学因素。李普曼（1973）认为，抑制白云石从海水中结晶的原因，与影响 $CaCO_3$ 从海水中沉淀的原因相同。对白云石来讲低温时 Mg 离子的强烈水化作用对晶核的形成和生长速度可能构成一种限制。这是因为Mg离子的脱水化作用，比在白云石晶体生长过程中Mg 离子在晶面上沉淀所释出的能量大的缘故。

近年来，在南澳大利亚及美国加里福尼亚等地发现了几处现代白云岩形成作用。这类白云岩大多与泻湖、海湾相，以及礁堤等环境有关，常与蒸发相海水及石膏层共生，白云石的分布只限于某一层位。这种产状特征表明，白云岩是由蒸发浓缩后的海水与早期形成的$CaCO_3$ 交代作用的产物。时间可能发生在成岩作用早期或晚期，称为白云石化作用，反应为：



$$Mg^{2+} + 2CaCO_3(文石) \longrightarrow CaMg(CO_3)^2 + Ca^{2+} \quad (6.30)$$

上式说明，白云石化作用是由于海水蒸发Ca/Mg比值降低所引起的。降低$[Ca^{2+}]$浓度可以有两种机制：①$CaCO_3$、$CaSO_4$的沉淀消耗海水中的Ca^{2+}；②由于$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$的溶度积小，溶液中增加$[CO_3^{2-}]$也会降低$[Ca^{2+}]$。李普曼提出，海水中的有机物质通过细菌催化剂作用还原硫酸盐提供大量的$[CO_3^{2-}]$，反应式如下：



$$SO_4^{2-} + 2C + H_2O \longrightarrow CO_3^{2-} + CO_2 + H_2S \quad (6.31)$$

也能促进白云石化作用。因此，他提出白云石化反应方程应写成：



$$CaCO_3 + Mg^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaMg(CO_3)_2 \quad (6.32)$$

帕特松（R.J.Patterson，1980）等在研究阿拉伯海岸萨布哈成岩白云石化作用时指出，白云岩化的条件是：①氯化物浓度：3.25—3.75Cl^-/kg，为正常海水盐度的3.5—4倍；②海水$Mg^{2+}/Ca^{2+} > 6$；③pH＝6.3—6.9；④$p_{CO_2} > 1013,25—101.325$Pa；⑤$t = 25$—40℃；⑥溶液中石膏达到饱和，因此常共生有石膏；⑦与H_2S或FeS_2共生的还原环境。

埃达姆斯和狄费斯提出了白云岩成因的迴流模型：如图6.21示。由礁堤与外海隔开的泻湖区因蒸发作用海水浓缩，蒸发作用中首先沉淀出$CaCO_3$及$CaSO_4$使海水去Ca，而相对Mg富集。这种比重大的富Mg卤水构成海水的底层，在与礁体的$CaCO_3$相遇时与之发生交代反应形成白云石。如反应（6.30）。同时形成石膏或石盐。在雨季、海潮或海侵期，有新的海水补给，其中部分石盐层可能被溶解，但低盐度海水不能溶解白云石。因此白云岩层中并非必含膏盐层。再次蒸发周期形成的浓海水可继续发展白云石化作用。

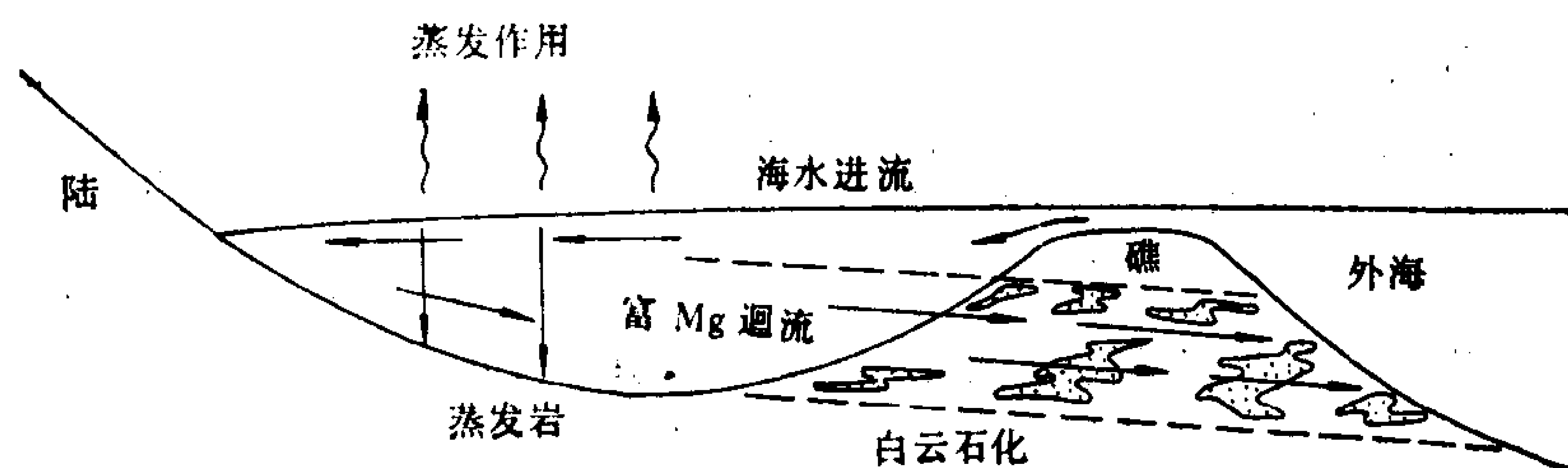


图 6.19 白云石化作用的迴流模型

（据Adams，1960和Deffeges，1965）

6.5 化学成岩作用

当沉积物堆积在盆地底部并被上覆沉积层覆盖以后，其物理化学条件截然变化。

6.5.1 孔隙溶液的成分和性质

新成沉积物结构疏松，含有大量的孔隙水，如粘土层孔隙度达90％。孔隙水几乎饱和了沉积物各种离子；化学成岩作用是一个复杂的水-岩体系。

1．孔隙溶液的化学成分　与海水比较孔隙溶液的盐度更高。以表6.14为例，大多数离子浓度高于海水。同时随着成岩作用的发展及溶液的被排出，孔隙水的盐度不断增高。在沉积岩中的封存水的盐度随埋藏深度及时代增长而提高。一些深钻所测得的4000m深层古生代地层中溶液的盐度可达＞200g/L。由表6.14可知，一些次要成分和金属元素比海水提高的倍数更多。这说明由于共存溶液的离子强度增高，对沉积物中活性赋存状态（如

表 6.13 加拿大西部盆地沉积物孔隙溶液的成分

成 分	mg/L	范围(mg/L)	mol/L	与海水浓度比
被溶固体	46438	1004—328889	……	1.4
Cl	26917	6—190594	0.759	1.4
SO_4	350	2—4777	0.0036	0.13
HCO_3	1496	18—7749	0.023	10.7
Na	14342	132—132597	0.624	1.3
K	561	2—8800	0.0144	1.5
Ca	2212	3—38682	0.055	5.5
Mg	317	2—3994	0.013	0.25
Br	114	<1—1121	—	1.80
I	9	<1—39	—	180
Sr	108	<1—1320	—	13.50
Rb	0.88	0.01—18.80	—	4.40
Li	10.70	0.1—100.0	—	56.3
Zn	0.30	0.03—27.50	—	30.0
Cu	0.12	0.02—0.49	—	40.0
Fe	7.49	0.01—87.0	—	749.0
Mn	0.32	0.02—52.0	—	160.0

(据毕林斯等，1969)

吸附态）离子淋取能力更强，大量重金属元素被浸取到孔隙溶液中。表列浓度变化大的元素成岩过程中反应更活跃，如SO_4^{2-}的浓度只及海水的0.13，即降低了7.7倍。这证明存在还原反应（被生物遗体分解的有机质及细菌还原），SO_4^{2-}变为H_2S而损失（逃逸或沉积为硫化物）。与此对应，Fe的浓度比海水高749倍，反映了$Fe^{3+}→Fe^{2+}$的还原作用，提高Fe的溶解度。Mn也有同样的机制。

2．沉积物中含有大量细菌和有机质，含量随沉积物粒度减小而迅速增多，而且在沉积层中随深度的增大而减少。饶贝尔（C.E.Zobell，1964）测定现代海洋底部沉积物中的细菌含量证明，在最上面5公分细菌的数目最多达3.8×10^7个/g。细菌和有机物质是影响沉积物物理化学条件的重要因素。例如，在深部任何位置上沉积物中的pH和Eh值，取决于细菌类型、能够进行新陈代谢作用的有机物质的数量、沉积物的其它组分含量以及O_2通过沉积物进行扩散的速度之间综合平衡的函数。

在沉积物剖面中，Eh值的垂直变化显著，上层25厘米到几厘米、甚至几毫米的厚度中，Eh值一般较高，为氧化环境（Eh＝0.35－0V）；下层转变为还原环境（Eh可达－0.5V）。在水平方向上，Eh值的变化取决于沉积物的粒度和有机物质的含量。砂与粉砂含有机物少，空气流通，因而Eh值较高；粘土与软泥则相反，由于富含有机质，使介质缺乏氧化剂，Eh值低为还原环境。

沉积物中的pH值变化取决于溶液介质中CO_2和有机酸含量的多少，另外也取决于$Ca(HCO_3)_2$、$Mg(HCO_3)_2$在间隙水中的浓度。所以在含有CO_2和有机质而不含$CaCO_3$的淡水湖泊软泥中，介质具有酸性特征。

6.5.2 早期化学成岩作用的定量研究

沉积作用是一个由地质动力推动下的过程。沉积物质可来自陆源、火山源、内源、生

物源等多种来源，在低温和较快速堆积的情况下，沉积物之间以及沉积物与孔隙水之间大多未达到热力学平衡。如陆源碎屑，火山凝灰质与孔隙水之间不平衡；三价铁和四价锰氢氧化物与动植物残体及其分解产物之间共存，以及一些亚稳态沉积矿物等。因此新鲜沉积层是一个不平衡的多相体系，其间各种化学反应是必然的，统称为化学成岩作用。早期化学成岩作用可分为以下主要化学反应：

（1）脱水作用：如 $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O$，这类反应平衡受 H_2O 活度控制。

（2）在强电解质浓溶液中胶体的凝聚作用，以及后期的脱水和老化。

（3）有机质的分解氧化，伴随体系中游离氧的消耗以及氧化态离子：SO_4^{2-}、NO_3^-、Mn^{4+}、Fe^{3+} 等的还原作用，造成体系的还原环境。

（4）陆源碎屑矿物及火山源物质的分解，包括水解，溶解，粘土矿物及氢氧化物的形成。

（5）自生矿物的形成，经化学反应形成与孔隙溶液平衡的新矿物，如自生粘土。

（6）元素经局部迁移形成特有的矿物集合体，如胶结物、条带、结核、鲕粒、霉球等。

（7）重结晶作用，细小颗粒矿物被溶解，大颗粒矿物生长形成较完好的结晶。

（8）亚稳态矿物向稳定态的转变。如文石→方解石。

成岩阶段化学反应较复杂，可以粗略划分为：存在有机质的沉积物体系和不存在有机质的沉积物体系两大类。现举贝尔纳（Berner，1980）对富有机质的陆缘浅海相沉积物的早期成岩作用的研究为例说明地球化学研究的思路。

1．有机质还原海水硫酸盐作用的化学模型　陆缘浅海沉积相包括上大陆坡相，近岸的外陆棚相，海湾相及泻湖相等，沉积特征为快及中快的细粒碎屑及泥质沉积物，其沉积速率为0.01—1cm/a。

贝尔纳认为，这类沉积物的早期成岩作用中各种变化直接、间接地与有机质的分解作用有关。其原因是还原剂有机质与高氧化态 SO_4^{2-} 和 Fe^{3+}、Mn^{4+}、NO_3^- 等离子处于强烈的不平衡状态，在厌氧细菌催化剂作用下，下列反应进行得迅速而彻底：



$$2CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^- \quad (6.33)$$

上式为化学成岩控制反应，其产物导出体系中另外几组成岩反应：

（1）其它氧化态离子同时被有机质还原，形成 N_2、CO_2、H_2S、Fe^{2+}、Mn^{2+} 等。

（2）提供 S^{2-}，形成重金属硫化物矿物。

（3）形成过量的 CO_2，在海水盐度不高或 SO_4^{2-} 供应有限时，CO_2 的补充提高了体系的酸度，促进更多的 $CaCO_3$ 溶解。当 SO_4^{2-} 供应充足，产生过量的 CO_3^{2-}，达到 $CaCO_3$ 的饱和限，也可能发生 $CaCO_3$ 的沉淀和白云石化作用。

（4）反应中释放出 H^+，提高体系的酸度，促进碎屑矿物的分解，提供补充的成矿元素。

2．早期成岩作用的数学模型贝尔纳以有机质还原海水硫酸盐为例推导出了包含多种动力学因素的早期成岩作用的数学模型。利用这种模型，在给定各环境参数的条件下，可以定量计算成岩作用沉积层任意深度上的 SO_4^{2-} 浓度及 S^{2-} 形成量，以及黄铁矿的丰度。

贝尔纳假设反应（6.33）为服从简单动力学的一级反应模型，SO_4^{2-} 通过扩散供给，不考虑水的流动，孔隙度梯度以及吸附作用等因素的稳定成岩作用环境，提出成岩作用总方程式为：

$$\frac{d\hat{c}_i}{dt}=\frac{\partial\left(D_s\frac{\partial\hat{c}_i}{\partial x}\right)}{\partial x}-\hat{c}_i\frac{\partial\omega}{\partial x}+\sum R_i \tag{6.34}$$

式中：$\hat{c}_i$ ——单位体积沉积物内固相或液相中 i 组分的浓度；

R_i——单位时间单位沉积物体系内，作用于 i 组分的化学和生物化学反应的速率，Σ为其加和；

ω——固体碎屑堆积速率；

D_s——扩散系数；

x——自水-沉积物界面向下的距离；

t——时间。

上式可理解为：成岩作用中单位体积沉积物中某组分浓度随时间的变化是深度 x 的函数，并与沉积速率、扩散系数及与该组分有关的其他化学反应速率参数有关。

将有机质还原海水硫酸盐反应作为简单的动力学一级反应处理，代入成岩反应的边界条件，贝尔纳推导出了早期成岩作用中孔隙溶液 SO_4^{2-}、有机质及还原形成的 S^{2-}（假设全部形成黄铁矿）浓度随深度变化的数学关系式（详见Berner，1980[6.24]）。结果表明，这几种组分随深度呈指数曲线形式变化，并含有相同的参数 $-K/\omega$（K为硫酸盐还原反应速率常数；ω为沉积速率）。除K和ω之外上述变量的浓度变化还与扩散系数，沉积物的孔隙度等变量有关。图6.20为墨西哥湾沉积物中 SO_4^{2-}和黄铁矿S实测数据投点，二拟合曲线呈镜像对称关系；据Berner该剖面两条曲线都与 $K/\omega=0.0025\text{cm}^{-1}$ 的对数值相吻合，证明所求得的数学模型与成岩反应实际一致。

贝尔纳提出的早期成岩作用数学模型，综合考虑了化学反应和地质作用的动力学参数，从作用本身的地球化学性质和量关系出发推导出数学方程，更准确地描述了地球化学作用的实际进程，为地球化学研究定量化，模型化方向提供了突破性进展。

黄铁矿莓球状结构和交代生物残骸形成化石的现象被认为是典型的成岩作用产物。图6.21为甲生盘层控铅、锌矿床矿石光片照片。黄铁矿莓球的形成机制应用有机质还原海水硫酸盐化学模型可以得到很

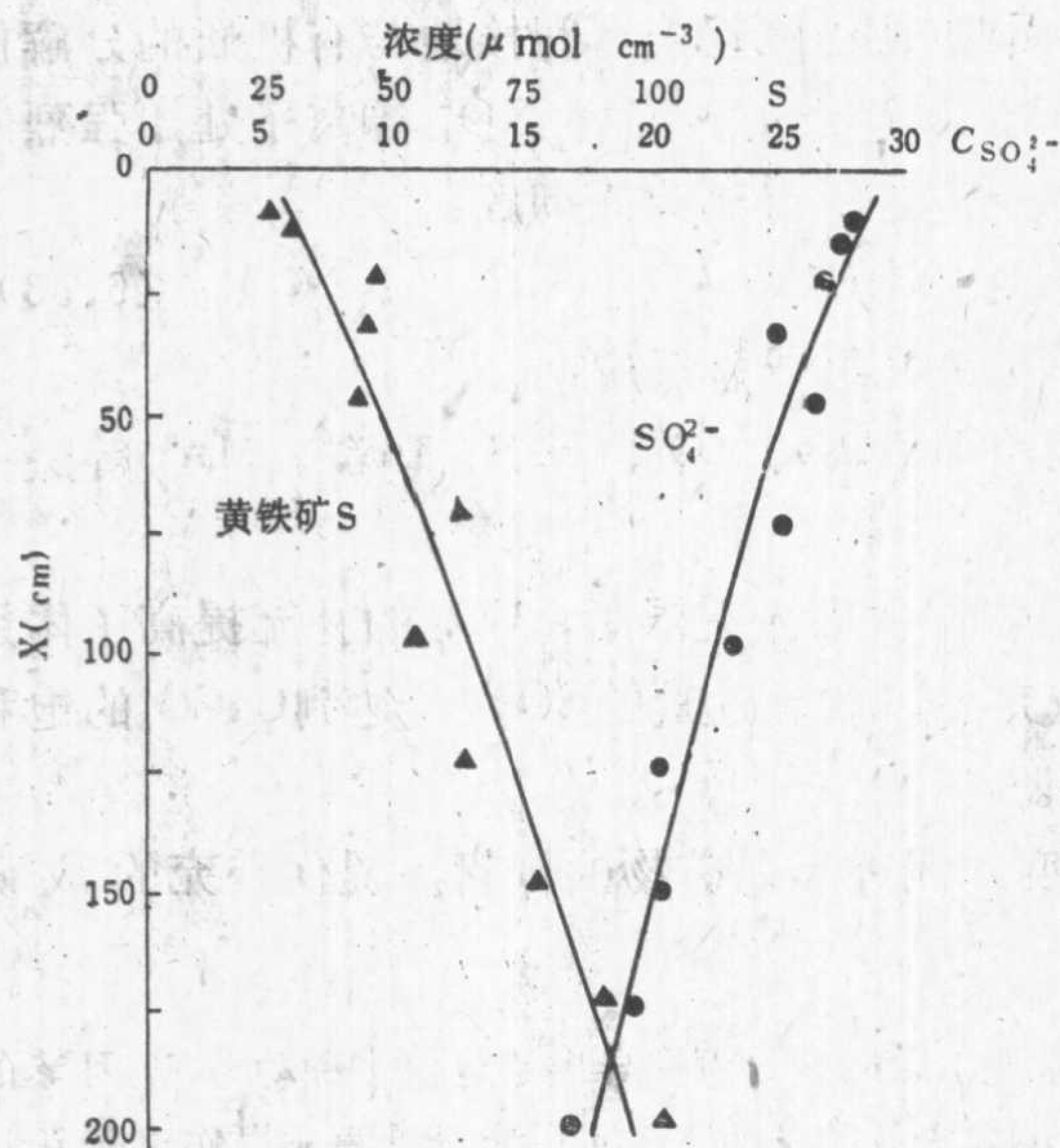


图 6.20 墨西哥湾沉积物中黄铁矿S和溶解SO_4^{2-}浓度对深度的投点图

（据贝尔纳，1980）

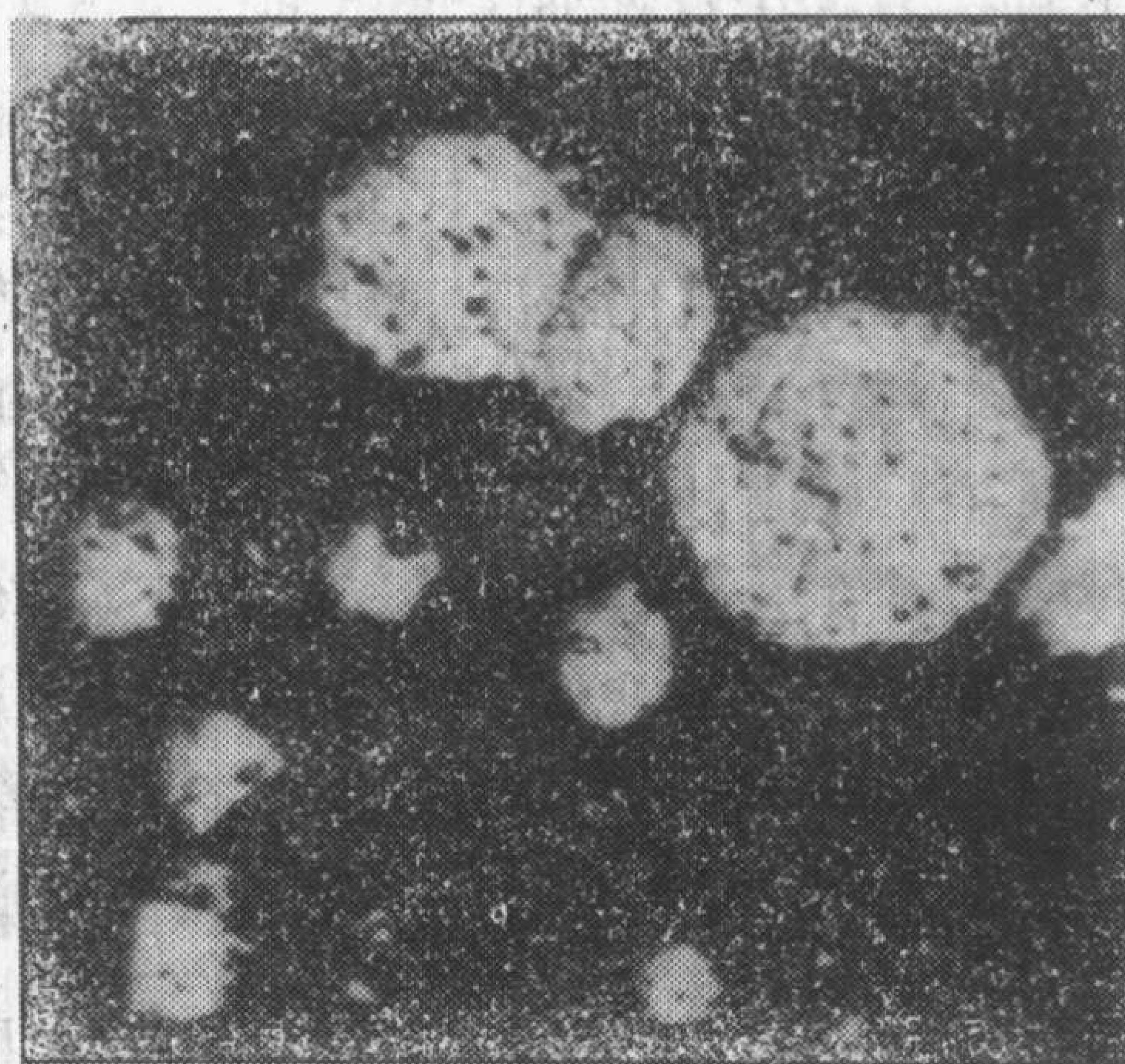


图 6.21 甲生盘层控Pb-Zn矿床莓球状黄铁矿，6.3×10

好地阐明。

富含有机质的沉积层进入成岩作用以后，海水硫酸盐还原作用继续进行，黄铁矿不断生长和加富。反应中SO_4^{2-}来自海水向沉积物的扩散，而Fe^{2+}取自对沉积碎屑物的分解产物。可以假设，沉积物中有机质分布是不均匀的，围绕每个有机质团块形成硫酸盐还原作用中心。团块周围形成硫化氢层，后者迅速捕集附近溶解的Fe^{2+}，形成难溶的黄铁矿。Fe^{2+}和SO_4^{2-}呈放射状方向由附近向有机质团块扩散，反应前锋呈球形生长。

由于还原反应和形成黄铁矿反应都给出H^+，致使体系酸性增高的条件下，碎屑矿物分解是容易发生的。因此还原成岩作用包括对碎屑矿物的化学改造。体系中过剩的S^{2-}可以萃取所有Fe^{2+}、Mn^{2+}、Cu^{2+} Zn^{2+}、Pb^{2+}等重金属离子，使它们转入硫化物相，形成或加富沉积硫化物层。

主要参考文献

〔6.1〕 李文达等，1980，《长江中下游硫化物矿床氧化带及铁帽评价研究》，地质出版社。

〔6.2〕 孟祥化，1978，《沉积建造及其共生矿床分析》，地质出版社。

〔6.3〕 中国科学院地球化学研究所，1981，《铁的地球化学》，科学出版社。

〔6.4〕 张秋生等，1984，《中国早前寒武纪地质及成矿作用》，吉林人民出版社。

〔6.5〕 刘作铭，1985，云南斗南锰矿床地质特征，《中国锰矿地质文集》，地质出版社。

〔6.6〕 赵伦山等，1987，沉积硫化物层形成的物理化学条件研究，地球化学（11）4期，360—367。

〔6.7〕 钱祥麟等，1935，《冀东前寒武纪铁矿地质》，河北科学技术出版社。

〔6.8〕 汪蕴璞，王焕夫，1982，四川盆地西南地区三叠系卤水形成问题及其勘查开发方向，《深成卤水形成问题及其研究方法》，地质出版社。

〔6.9〕 恩格尔哈特，1977，《沉积物和沉积岩的成因》，中译本，王东坡等，1982，地质出版社。

〔6.10〕 梅纳德，1983，《沉积矿床地球化学》，中译本，丁禾译，1986，地质出版社。

〔6.11〕 瓦里亚什科，1962，《钾盐矿床形成的地球化学规律》，中译本，范立等译，1965，中国工业出版社。

〔6.12〕 柯蒂斯，C.D和斯皮尔斯，D.A.，1968，沉积铁矿物的生成，《铁的地球化学》莱普编，中译本，1980，地质出版社。

〔6.13〕 Vaughan, D. J., 1976，铅、锌、铜和铁硫化物的沉积地球化学和矿物学及其在沉积矿床中的产生情况，《层控矿床和层状矿床》第二卷。

〔6.14〕 Macqueen, R. W. 等，1985，加拿大Territories西北地区Pine Point铅锌矿区的有机地球化学，基础地质译丛，N.4。

〔6.15〕 Berner, R. A., 1971, Principles of chemical Sedimentology, McGraw-Hill Book Company.

〔6.16〕 Lerman, A., 1979, Geochemical processes: Water and sediment environments. A Wiley-Interscience Publication.

〔6.17〕 Velde, B., 1977, Clays and clay minerals in natural and synthetic systems Elsevier Scientific Publishing Company.

〔6.18〕 Aston, S. R., (ed) 1983 Silicon geochemistry and biogeochemistry Academic Press.

〔6.19〕 Clayton, J. L., 1986, An estimate of plagioclase Weathering rate in the Idaho Batholith based upon geochemical transport rates. in《Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals》. Academic Press. Inc.

〔6.20〕 Yariv, S. and Cross, H., 1979, Geochemistry of colloid systems. Springer-Verlag.

〔6.21〕 Thurman, E. M., 1985, Organic geochemistry of natural waters Martinus Nijhoff/DR W. Junk Publishers.

〔6.22〕 Crerar, D. A., Cormick, R. K. and Barnes, H. L., 1980, Geochemistry of manganese: an overview, 《Geology and Geochemistry of Manganese》Vol. 1.

〔6.23〕 Marchig, V., 1982, Marine manganess nodules. 《Cosmo-and Geochemistry》Akademie-Verlag Berlin.

〔6.24〕 Berner, R. A., 1980, Early diagenesis, Princeton University Press, Princeton, N. J.

第七章 高温水-岩体系地球化学

地壳充满了流体相。以H_2O为主要成分的地球挥发分与地壳岩石处于某种动态热力学关系。据估计地壳质量为2.6×10^{25}g，其平均含水量约为4%，则地壳含水总量为10^{24}g，等于水圈总质量的0.7倍。因此地壳蕴藏着巨量的水，约为上地幔物质含水量（0.35%）的11倍。岩石圈中的水以多种不同的方式与岩石和矿物结合。其中主要是自由流动的地下水和进入矿物晶格中的结构水，并且水-岩之间发生经常的物质交换，其化学机制主要受环境的温度和压力控制。因此，地壳可以看成是充满水，而水又是饱含着岩石成分的复杂体系。

地壳中广泛活动的岩浆热液、变质热液、以及各种封存水、热泉等，都属于水-岩体系的一种状态。其总特点是：高温、高矿化度、高化学活性、岩＞水、以及受地质动力学条件制约而活动。这对地壳物质的迁移分配具有非常重要的意义。现代地球化学根据热力学计算，同位素资料，以及实验等对高温水-岩体系的性质和行为进行了多方面的研究，对深入认识热液和变质作用的化学机制提供了有力的依据。

7.1 水的深部循环与深源水溶液的性质

水是自然界最重要的低密度流体。由于水分子具有活泼的化学性质，以及水的高丰度，使之在地球的热动力演化和循环中起着极重要的输运物质和传递能量的作用。水构成各种化学反应的介质，是有机和无机反应的催化剂；在地深岩石重熔作用中水是助熔剂；同时水又被称为“万能的溶剂”；水溶液是天然物质迁移的搬运剂；此外水是生命繁育的“摇篮”，是地球能量和一些物质的储存库。水的这些地球化学作用在其深循环中表现更为明显。

7.1.1 深源水溶液的化学成分

由地表或海底到地深可以通过沿构造断裂下渗方式或与岩石结合经过埋深或构造运动带入地深的水，在高温条件下被释放，然后由构造运动上侵返回地壳浅部，称为水的深循环作用。

怀特（White, 1974, 1986）和斯金纳（Skinner, 1979）等根据水的化学成分、同位素组成以及溶解气体等特征，区分地下热水的成因和来源，划分为六种成因类型：(1)大气降水来源；(2)海水深循环成因；(3)经过演变的同生水；(4)变质水；(5)岩浆水；(6)初生水。现就常见几种深源热水的产状特征和化学成分概述如下：

1. 热泉水　表7.1为西藏羊八井热田水分析结果（据中国地质科学院，水文地质所，1984），热水源具明显的大气降水深循环成因特点，其$\delta D=-150$—-160‰，$\delta^{18}O=-17.66$—-20‰，与当地大气降水相近。该类型水的主要特点是盐度相对不高，属SO_4^{2-}—HCO_3^-—Cl^-型水，富含SO_4^{2-}，水偏弱酸性。表中虽缺重金属元素的含量，但据一些研究（物化探所，1986）在羊八井热田数十平方公里范围内圈出了Hg、Sb、As、Bi等元素

的土壤异常。同时在热水共沉淀样品及泉口硅华和钙华沉积物中都检出了Cu、Pb、Zn、Fe、Mo、Sn、Sb、Mn、Ti等元素的浓集，证明大气降水经深循环浸滤了围岩中的成分并带入地表。

六十年代初，在美国加里福尼亚州南部萨尔冬地区，钻探发现的地下热卤水，被认为是现代热液成矿作用的实例。热卤水存在于1600m深的地下，矿化度高达25.9%，属Na-Ca/Cl^-型水(见表7.1)。由于高温高盐度使成矿金属元素含量提高，其中Fe、Mn、Zn、Pb、Cu、As、Cd、Ag等已达到了成矿热液的浓度。通过对一个钻孔卤水的生产试验，每月沉淀出富含金属水垢2—3t，其中主要成分为非晶质SiO_2，及Fe、Mn的氢氧化物，其中含Cu达20%，Ag1—6%。水垢中可鉴别的矿物有斑铜矿、蓝辉铜矿、黄铜矿、硫铜银矿、黝铜矿、黄铁矿、自然银等。但由于卤水中硫不足(15—30ppm)只有部分Cu、Ag呈硫化物，而Zn、Pb、Fe等仍存留于溶液中。研究证明，金属在卤水中主要呈氯化物络合物形式存在。

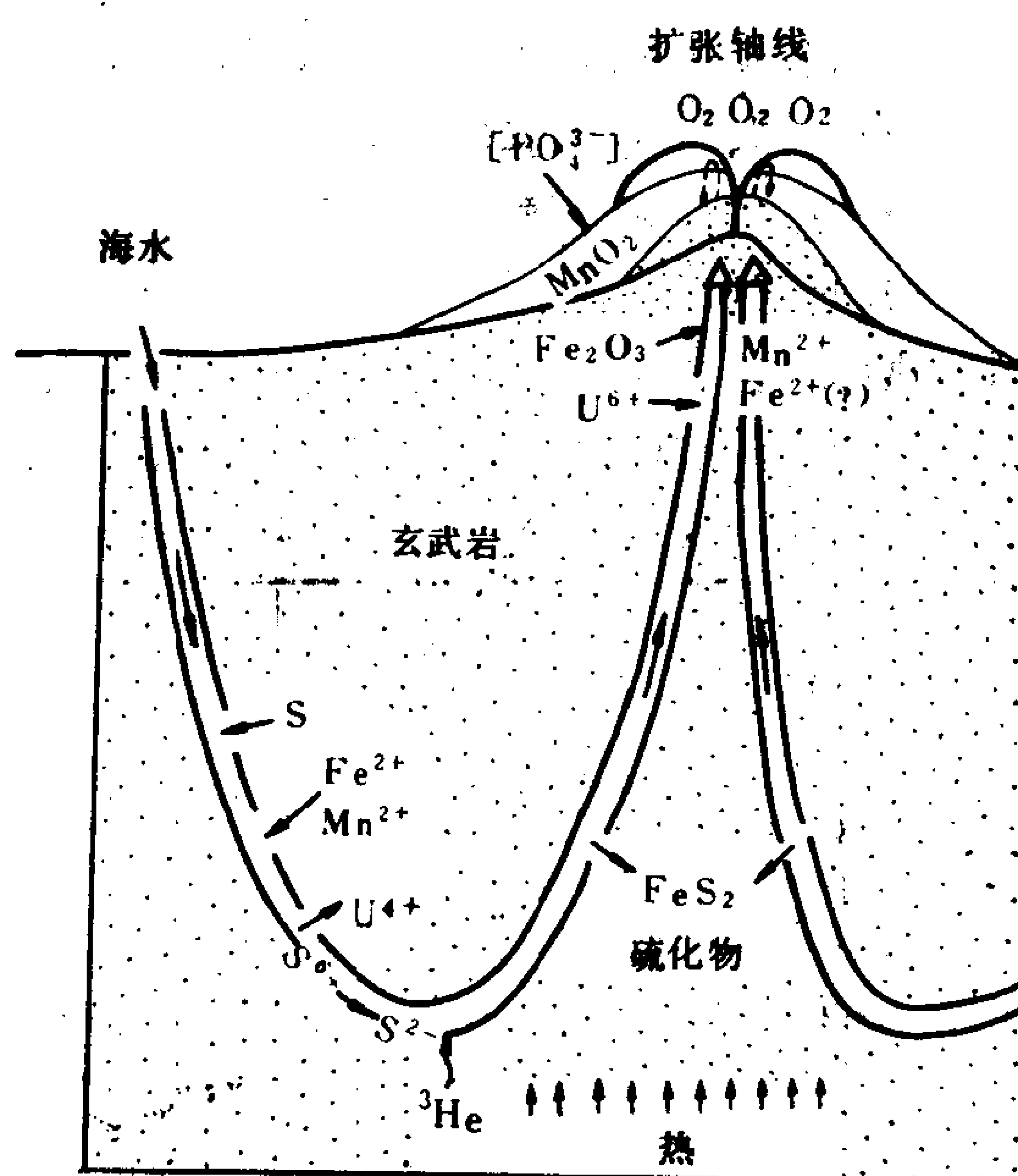


图 7.1 海水-热液体系模型

(据Bonatti, 1975)

对萨尔冬热水的成因曾认为是岩浆源的，但1965年后经过氢、氧、硫、铅同位素测定证明，卤水大部分来自当地的大气降水；地表水沿断裂下降至约3000米深处，获得热量并溶解了地层中的盐类，卤水具酸性，淋取了围岩中的金属元素成为有潜力的成矿热液。

2. 海底热液泉　产于大洋中脊的深海热卤水已成为一种特殊的普遍分布的深循环热液。其主要产状为海水沿洋脊断裂下渗，深度可达数千米，甚至可穿过莫霍面；与新生的玄武岩反应，使玄武岩蚀变，而溶液升温、淋取成矿及易溶性元素，然后沿洋脊扩张中心上侵，以热水泉的形式涌出海底。形成洋脊区海底的"黑烟"、"白烟"、"黑烟囱"、富含金属沉积层，以及海底热异常区某些生物群繁茂的特殊景观，图7.1。1977年美国阿尔文号潜艇首次在东太平洋深海发现"海底热泉"。表7.1中为东太平洋21°N洋脊区("黑烟")及Galapagos岛附近热液泉的化学成分，(据Edmond, 1979, 1981)。热液的盐度比较高，水为Na^+-K^+-Ca^{2+}/Cl^-型，富含SiO_2、Fe、Mn和重金属元素以及Li、Rb等易溶元素。两处水样成分的共同特点是缺乏Mg^{2+}和SO_4^{2-}；投点表明，Mg^{2+}，SO_4^{2-}含量同温度成反比，达到喷口温度为350℃。未受海水混染的"端元"(Endmenber)热液中Mg^{2+}、SO_4^{2-}浓度为0。多数学者认为是与玄武岩交代反应的结果。表中所列两个样品资料代表两种热液类型，即R. 21°N为黑烟——含有大量硫化铁颗粒，水中以富H_2S为特征。海底热液普遍具酸性，并含有CO_2、H_2、^3He和NH_4等气体。

实测水的同位素成分非常接近海水，稍有偏高。据泰勒计算：洋中脊玄武岩浆水的$\delta D=-40$—$-80‰$，$\delta^{18}O=+6$—$+9‰$，海水的同位素组成为SMOW，则海水在300℃时

与岩浆水混合并与玄武岩反应形成的热液$\delta D=0$——$7‰$，$\delta^{18}O\approx 2‰$，与实测结果一致，说明热液的水源为海水。

海底热泉沉积物被认为是一种现代正在形成中的新类型的矿床，在各大洋已发现40多处矿化点，并取得了正在形成中的块状硫化物矿石；主要矿物组成为白铁矿、纤锌矿、闪锌矿、方铅矿和磁黄铁矿；含Fe达35%，Zn5.5%，Cu0.35%，Pb0.32%，Ag300ppm，以及Au、Cd、V等的富集。为有远景的新类型资源。深海热液泉形成机制的研究对解决许多热液矿床的成因问题也有启示。

1964年到1966年，先后沿红海槽的中谷凹地，发现三个海下热水池，也属于海水源深循环热卤水，其中两个大的分别被命名为大西洋Ⅱ号（Atlentis Ⅱ）和发现(Discovery)。三个热水池深150m，其上界面在海平面以下2000m，含盐度25.5%，温度44.9—56℃，比

表 7.1　深循环水溶液的化学成分（ppm）

组分或元素	羊八井热田	萨尔冬热水 IIDNOL	太平洋 E.P.R21°N	Galapagos	发现 Discovery
SiO_2	135.01	400	1292	1290	12
Al	—	4.2	—	—	—
Fe	0.60	2290	101	—	0.22
Mn	—	1400	34	63	53
As	2	12	—	—	—
Sb	6	0.4	—	—	—
Ca	15.03	28000	862	1611	4700
Mg	1.22	54	0	0	824
Sr	—	400	7.9	7.6	45
Ba	—	235	13	5.9	<0.4
Cu	—	8	1	—	<0.014
Pb	—	102	—	—	0.5
Zn	—	540	7.8	—	1
Na	557.88	50400	11615	11201	92900
K	54.21	17500	978	735	1260
Li	11.50	215	57	80	0.26
Rb	1.28	135	22	17.2	—
Cs	5.20	14	—	—	—
NH_4	—	409	—	—	—
HCO_3^-	178.29	<150	252	510	9.0
SO_4^{2-}	120.00	5.4	0	0	>46
Cl	627.0	155000	21093	20057	155420
F	14.0	15	0	0	0.05
Br	1.4	120	—	—	123
I	—	18	—	—	0.03
B	—	390	—	—	7.8
H_2S	—	16	201	0	—
总　计	1780	258973	36554.7	35577	254940
δD^2(‰)	-155	-75	(—0)	—	+7.5
δO^{18}(‰)	-19.0	+2.33	+1.4	—	+1.12
pH(20℃)	6.7	—5.2	3.0	—4	6.2
T℃	82℃	—340	350	350	44.9

重1.20，因此可以稳定地沉降在正常海水之下。海下热水富含Mn、Fe(Mn>Fe)，及少量Zn、Cu、Pb、Ba等。它们的含量比萨尔冬海地区热水低许多，但比海水高2—4数个量级（表7.1）。

对一个海下热水盆地的沉积物进行研究，发现它们呈胶冻状，含水达93%，系由非晶质氧化铁和氧化硅、相当量的针铁矿、闪锌矿、黄铁矿、白铁矿、硬石膏、蒙脱石、菱铁矿、菱锰矿、非晶质氧化锰（未经鉴定）等组成。晾干后的沉积物含Zn达5%，Mn0.3%，Ag0.02%，Ba0.1%，Cd0.03%，Co0.03%，Cu0.05%，Mo0.02%，Pb0.15%。热水与红海海水的δD与$\delta^{18}O$一致。热水中金属含量与沉积物中相应金属含量的比较，都说明从金属浓度不高的热液中可以析出金属含量很富或较富的矿石。

3．岩浆热液的化学成分　当温度升高到650—750℃时岩石重熔，平均含水量为4—5%的地壳岩石再生熔融，形成只含0.5%水的岩浆岩，释出大量的以各种状态赋存于原岩中的水，并以岩浆（或火山）期后溶液和射气方式分出。希塔洛夫等（Н. И. Хитаров，1967）以实验方法证明，在英安岩成分的岩浆中，黑云母和角闪石只有当水在共存蒸气相中的分压超过大约500×10^5Pa时才可能发生结晶。花岗岩和花岗闪长岩中黑云母和角闪石占有岩石总质量的10—30%。在这样的岩浆中水的压力必定超过500—1000×10^5Pa（图7.2）。哈米顿、伯恩汉和奥斯邦（D. L. Hamilton，C. W. Burnham和E. F. Osborn，1964）曾测定了安山岩浆中的水含量，并确定了水含量与水蒸气压力之间的函数关系，（图7.2），这些资料说明：至少在黑云母和角闪石结晶时期内，酸性和中性岩浆的水含量应超过2%。甚至4%。

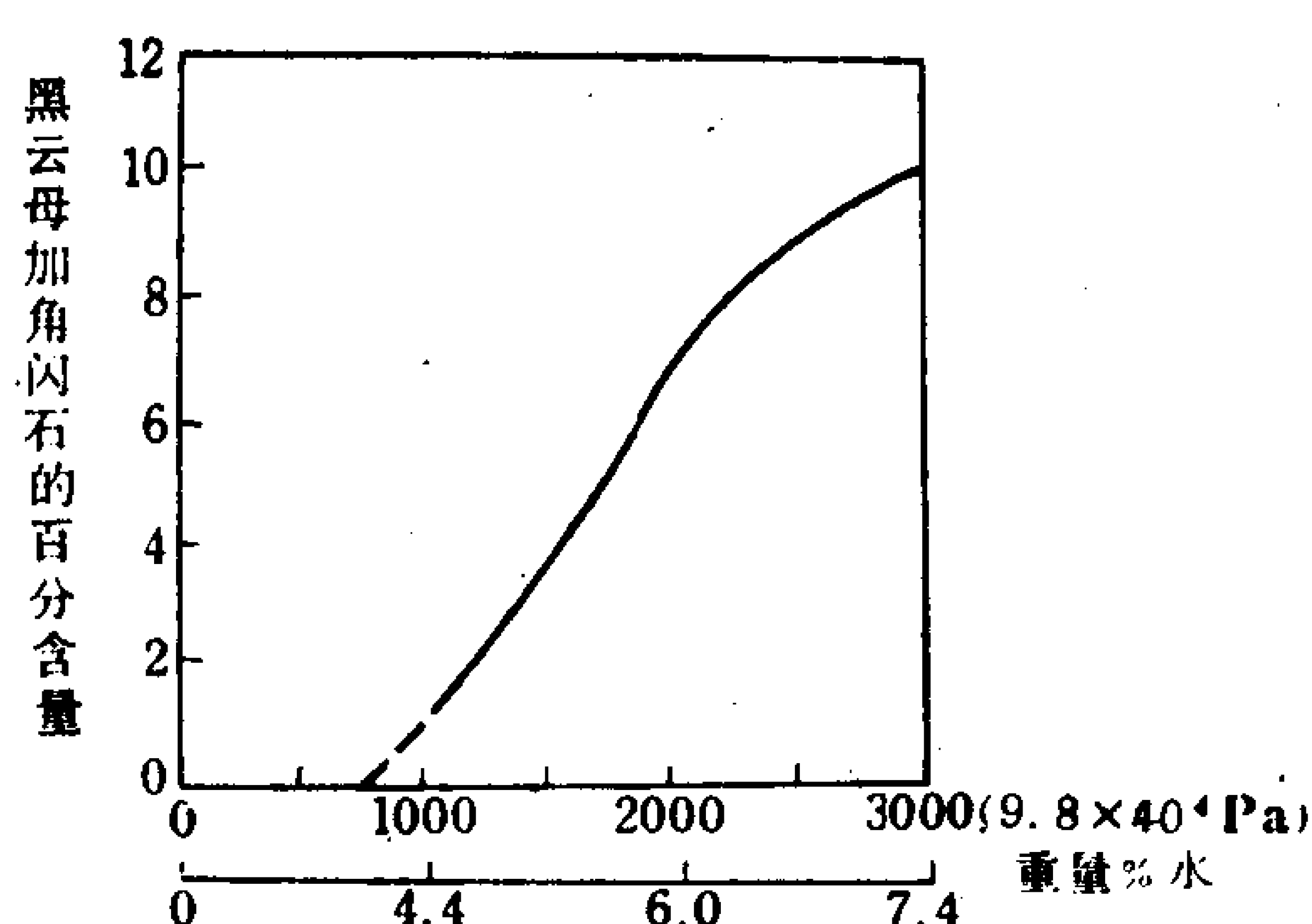


图 7.2　以英安岩浆中结晶的黑云母和角闪石的百分含量与水压力之间的关系
（据Н. И. Хитаров等，1967）

新鲜的中、酸性岩石中的水含量要大大低于此数。黑云母含大约3.6%的水，角闪石含1.8%的水。如果岩石除不含水矿物外还含有10%的黑云母和角闪石，则这种岩石中的含水量约为0.5%。这说明在大多数酸性和中性岩浆结晶过程中曾有水被释放出来。释放水的量在1%到5%之间。因此，证明了岩浆具有为热液提供大量水的可能性。

表7.2引列美国黄石公园等几处火山活动区热泉水及火山湖水的化学成分，代表未受与围岩蚀变反应改变的岩浆热液成分。其主要特征是除易溶常量组分外溶液中含有大量的Si、Al、Fe等难溶造岩元素及F^-、B、PO_4^{3-}、H_2S等高温射气元素。火山热液大部分为酸性—强酸性。总盐度中等或偏高，富含成矿金属。

综上述，深源热液的性质和成分与其形成条件，如深度、温度，水-岩反应程度等有关。尽管这种热液的成分受母岩影响会有区域性差别，但从本节引述的资料看，热液形成的温度（深度）可能具有关键性的意义，深循环作用使水的化学性质变酸，水-岩比降低则导致水的盐度加大，高温酸性卤水是浸滤金属元素的良好溶剂。热液的上侵活动搬运成矿金属元素是单向进行的，因此地壳中广泛活动的各种产状的流体相给热液成矿作用造成了有利的前提。

表 7.2 火山岩区酸性硫酸盐—氯化物水的化学成分(ppm)

组分	美国 黄石公园	苏联 埃别科	日本 诺博瑞楚	新西兰 白岛
SiO_2	369	59	480	164
Al	1.5	62	13	1,880
Fe^{2+}		202		10,500
Fe^{3+}	0.8	37	35	130
Mn	—	3.2	1.0	24
Ca	6.5	92	109	2,370
Mg	0.0	32	17	6,770
Na	243	108	592	7,100
K	61	92	54	926
Li	3.2	2.4	—	—
NH_4	3.4	5.0	5.5	17
H	7.8	1,790	—	287
阳离子总毫摩尔	21.0	1,807	37.1	1,886
HCO_3^-	0	—	86	—
HSO_4^-	—	—	—	7,600
SO_4^{2-}	454	996	274	2,170
Cl^-	408	63,200	1,060	57,300
F^-	—	71	—	806
Br^-	—	44	—	37
I^-	—	0.4	—	5.6
PO_4^{3-}	—	—	0.6	—
B	6.9	多	39	5.9
H_2S	—	—	6.9	28
阴离子总毫摩尔	21.0	1,807	37.1	1,783
总量(ppm)	1,570	66,800	2,810	98,300
pH	2.47	强 酸	3.2	强 酸
T(℃)	87	100	91	热

据 D. E. White 等（1963）

7.1.2 深源热液的性质

近年来通过对天然热水的观察，矿物包裹体研究以及成矿实验加深了对深源热液性质的认识。

1. 温度和压力 地球化学中应用包体测定法、矿物—微量元素温度计和同位素温度计法测定热液流体的温度和压力。结果证明，地壳热液活动的温度范围为50—700℃。许多成矿过程经历一个很大的温度变化幅度，并且可根据温度划分出几个成矿期和阶段；在一条矿脉以至一个晶体生长过程中也存在着明显的温度变差。如斑岩型矿床，在矿化中心观察到高的成矿温度和流体盐度（包裹体）；向边缘部位降低，高温中心常常是成矿热液上侵的通道。

对于具体的矿床则因其成因和成矿流体形成的深度不同造成成矿温度上的差异。成矿温度是区分矿床成因的重要指标。如洛德（1976）测定密西西比河谷型铅锌矿床和阿尔卑斯型铅锌矿床的成矿温度多低于200℃（大部分100—150℃），反映为封存水成矿特征。据

费福和凯瑞斯（Fyfe和Kerrich，1982）以变质热液成因为主的金矿成矿流体的温度为320—480℃，与此同时变质热液贱金属矿床成矿温度为250—300℃。李荫清（1985）对中国德兴、玉龙等三个斑岩铜钼矿床测得成矿温度为680—100℃，最高曾获得达900℃的测温结果，同时查明热液温度同蚀变带的关系：在钾-硅化带以气相包体为主，均化温度为650—330℃；绢英岩化带以含子晶的多相包体占优势，热液温度为600—180℃；泥英岩化带液相包体发育，均化温度为460—180℃。

对热液活动压力的估计：近年来包体测压和矿物-微量元素测压计得到进一步发展。按流体相形成的深度为～30km估算压力可达8—9×10^8Pa，实际热液成矿多发生在10km以内。因此压力范围为2000—100×10^5Pa。水-岩体系的压力条件不单由深度决定，还由于地壳空间上构造破碎的不均匀性，环境压力在小范围内可能有显著变化，流体相正是沿压力梯度最大的方向活动。许多成矿物质如SiO_2、Au的溶解度强烈受压力控制，环境压力的突然降低引起流体中溶解气相的逸出、气-液分离以致沸腾现象是导致成矿元素沉淀的重要因素。在这一点上热液裂隙充填脉和变质热液脉的环境明显不同：变质热液脉处于相对较封闭的条件下，压力梯度不大，流体的迁移和反应均较缓慢，不利于成矿元素的沉淀和富集；变质岩区广泛发育的细小分散的透镜状脉可能属这种条件的产物。

2．流体相的物态与沸腾现象　高温条件下的纯水处于超临界状态，由于天然产出的热液都富含（达4—50％）NaCl，大大提高了溶液的临界温度。据苏尔莱和肯尼迪（1962）对NaCl—H_2O体系的实验研究表明，溶液的临界条件随NaCl浓度而变。当NaCl浓度为0.6％重量时，溶液临界温度为380℃，临界压力为234×10^5Pa；当NaCl＝26.4％时，临界温度为700℃，压力增至1237×10^5Pa，见图7.3。因此，在大多数热液矿床形成的温度、压力和盐度条件下成矿流体呈液体状态。只有高温（＞400℃）低盐度溶液可能发生超临界状态，如岩浆射气。

矿物包裹体研究表明，气—液包体既可均一化为气相也可以均一化为液相，均化温度也大不相同（变化在200—600℃内）。这些现象都与热液中盐度不同及由于体系外压力的变化导致气相的分离，即与沸腾作用有关。压力的突然释放使流体相分馏出一部分具低盐度的气相逸出，同时保留一部分液相流体；洛德指出，沸腾作用有可能形成低密度（＜0.5g/cm^3）包体，这类包体气/液比高或为单气相包体，但同时与其共生的还有气/液比低的或含有子矿物的高密度（1.5g/cm^3）包体存在，而且均一化温度相同。不同程度的沸腾作用也可以在其它热液矿床中出现，温度也不限于高温，主要因素是构造破裂或矿液流经断裂交会地段引起的压力条件的突然降低。

现以德兴斑岩型铜矿为例说明热液体系由于温度压力的变化引起矿液沸腾并导致矿质沉淀的机制。朱训等（1984）根据实测矿脉多相包裹体的均一温度和盐度，应用列麦列编制的p-F-T图解计算了成矿时的均一压力，如表7.3。

由表，成矿的均一瞬间压力为850—1850×10^5Pa，成矿作用总体处于相对封闭的环境中。

根据气相包体的均一温度和盐度可以估计沸腾作用蒸气压，德兴矿区气相包体均一温度为380—550℃，含盐度为1—21wt％。应用NaCl-H_2O体系的沸腾曲线图解，求得本区气相包体的蒸气压为90—200×10^5Pa。这说明大量气相逸出时处于低压环境，反映了体系的开放状态。据朱训等资料，在矿区内一块矿物标本中同时存在气相和多相包体，且在矿

表 7.3 德兴铜矿多相包体均一瞬间压力估算值[7.3]

样号	消失温度℃		Δt℃	压力 (×10⁵Pa)
	气相	石盐		
石英 3—1	150	270	120	1250
石英 3—2	300	380	80	850
石英 3—3	140	320	180	1850
石英 3—4	160	300	140	1500
石英 3—5	360	480	120	1700
石英 3—6	120	280	160	1700

化地段常出现大量具高盐度含子矿物（包括石盐、钾盐、硬石膏、赤铁矿等）的包体。压力的截然变化证明成矿过程中曾发生过沸腾作用，而且是多次发生。经测定沸腾温度为430—260℃，也是该矿的主期成矿温度。

3．热液的酸碱度　热液中a_{H^+}控制几乎所有的成矿和蚀变反应，因此pH值是重要的参数。目前可以应用实测、矿物学法、包体测定计算及蚀变反应计算等法估计自然热液的pH值；但是在高温体系中许多盐类的电离反应是极复杂的，根据矿物液包体测定或共生矿物平衡计算得的pH是矿物沉淀阶段的pH，不能代表原始成矿溶液。因此pH的变化机制还不十分清楚。

早期应用包体成分计算热液pH的方法是雷申柯（Рыженко, 1965）提出的应用CO_2在流体相中的溶解平衡，其反应方程为：



$$CO_{2(Sol)} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-{}_{(Sol)} \qquad (7.1)$$

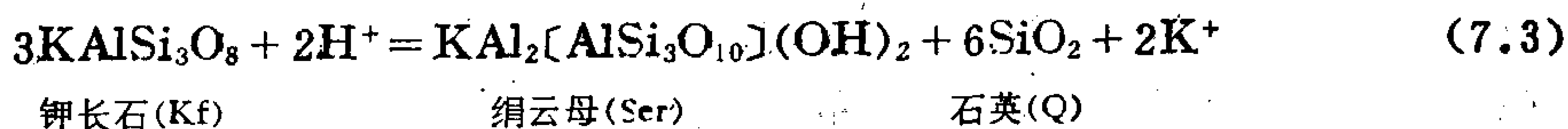
反应平衡常数 $K_1 = \dfrac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2(Sol)}}$

则有：

$$pH = pK_1 + \log\frac{[HCO_3^-]\cdot\gamma_{HCO_3^-}}{[CO_2]_{(Sol)}} \qquad (7.2)$$

温度为T时的平衡常数K_1可以通过热力学方法计算。

应用包含H^+的蚀变反应通过热力学计算求成矿溶液pH值能代表成矿条件总体特征。李荫清的计算实例如下[7.7]，取钾长石绢云母化反应，方程式为：



$$3KAlSi_3O_8 + 2H^+ = KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 6SiO_2 + 2K^+ \qquad (7.3)$$

钾长石(Kf)　　绢云母(Ser)　　石英(Q)

反应平衡常数 $K = \dfrac{a_{Ser} \cdot a_Q^6 \cdot a_{K^+}^2}{a_{Kf}^3 \cdot a_{H^+}^2}$

$$\log K = 2\log K^+ - 2\log a_{H^+} + \log\frac{a_{Ser}\cdot a_Q^6}{a_{Kf}^2}$$

得：

$$pH = \frac{1}{2}\log K - \log a_{K^+} - \frac{1}{2}\log\frac{a_{Ser}\cdot a_Q^6}{a_{Kf}^2} \qquad (7.4)$$

经变换后求得计算公式为：

$$pH = \frac{1}{2}\log K + \log\frac{1}{K'} - \log\left(-1 + 1 + \sqrt{\frac{4c_{KCl}}{K'}}\right) - \log\gamma \qquad (7.5)$$

式中：K为平衡常数，由常规热力学法计算；K'为KCl的电离常数；γ为K^+的活度系数。给定〔KCl〕可以计算出热液温度与pH的理论曲线。根据实测德兴矿区包体中〔KCl〕=3mol，朱训和李荫清[7.3,7.7]计算了该矿主成矿温度200—400℃范围内的pH=3.5—5.8.（H_2O的中性线为pH=5.7—6.2）。

热水溶液的酸碱度受溶入物质的电离平衡制约。成矿热液的pH值大多数变动于3—9之间。对一个矿床在成矿演化过程中pH值有2—3个单位的变化。

4．热液的氧化状态：f_{O_2}、f_{S_2}的计算

根据热液脉中的矿物组合，特别是某些变价元素矿物的出现或不出现可以粗略地估计热液体系的氧化状态。如有石膏、重晶石、赤铁矿出现表明为氧化条件；黄铁矿、磁黄铁矿、石墨、自然铁的存在指示还原条件。包裹体中的子矿物，也有同样的指示意义。

精确计算热液体系氧化状态可以根据实测包体成分中变价元素对的浓度比：如Fe^{2+}/Fe^{3+}、HS^-/SO_4^{2-}、CO/CO_2、CH_4/CO_2等。设反应：（据Моисеенко, B. T., 1979）：



$$CO_{2(Sol)} + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons CH_{4(Sol)} + 2H_2O \qquad (7.6)$$

据能斯特方程：

$$Eh = Eh_T^\circ + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[CO_2]\cdot[H^+]^8}{[CH_4]}$$

$$= Eh_T^\circ + 2.48\times10^{-5}T\ \log\frac{[CO_2]}{[CH_4]} - 8pH \qquad (7.7)$$

式中Eh_T°为温度T的反应标准氧化还原电位。蒋桂玉应用热力学法计算得$Eh^\circ_{150°C}=0.0927$ V，求得644矿区成矿环境的Eh=－0.4——0.6V。

陈德兴等（1986）根据银硐子银铅矿床中观察到磁铁矿部分赤铁矿化的现象建立反应方程：



$$4Fe_3O_4 + O_{2(g)} = 6Fe_2O_3$$

通过计算反应ΔG_T°，代入化学反应等温方程的方法求得成矿作用氧逸度：$f_{O_2}=-38.62\times10^5$Pa。

同理，根据某些硫化物矿物的形成反应可以计算成矿作用的硫逸度。斯科特（Scott, 1973）根据对Fe-Zn-S三元体系的实验研究提出与磁黄铁矿或黄铁矿共生的闪锌矿中FeS的摩尔百分数与矿物形成温度和体系f_{S_2}存在下列关系：

$$FeS(mol\%) = 72.26695 - \frac{15900.5}{T} + 0.01448\log f_{S_2}$$

$$-0.38918\frac{10^8}{T^2} - \left(\frac{7205.5}{T}\right)\log f_{S_2} - 0.34486(\log f_{S_2})^2 \qquad (7.8)$$

应用实测闪锌矿中FeS的含量及成矿温度可以简便地计算成矿f_{S_2}，使用条件是黄铁矿或磁黄铁矿与闪锌矿平衡共生。用斯科特方法计算求得铜峪沟铜矿变质热液的f_{S_2}结果列于表7.4中。

据一些测试结果表明，地壳中的热液活动大多数是在低氧化电位条件下发生的，其数值与深度及体系的开放程度（构造裂隙的发育程度）有关。在地深的封闭构造环境f_{O_2}可达$10^{-80}\cdot10^5$Pa而体系的f_{S_2}或a_{HS^-}则在更大的程度上受T、pH等因素影响。

7.1.3 热液活动中成矿元素的浓度与迁移形式

1．成矿流体的盐度和水的类型　大量实际观测和包体测试表明，成矿溶液是一种盐

表 7.4 铜峪沟铜矿热液 f_s 计算结果

成矿阶段	矿物组合	T(℃)	闪锌矿含FeS (mol%)	f_{S_2}($\times 10^5$Pa)
变质阶段	磁黄铁矿、闪锌矿	322	18	$10^{-10.7}$—$10^{-10.9}$
热液蚀变阶段	磁黄铁矿、黄铁矿、闪锌矿	312	17	$10^{-10.9}$—$10^{-11.1}$
成矿后热液	黄铁矿、闪锌矿	252	14	$10^{-13.5}$—$10^{-13.7}$

水溶液，有一些可称为卤水，其总盐度达0.0n—>40wt%。主要成分为：Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、HCO_3^-、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}等，少量离子有Li^+、Al^{3+}、SiO_3^{2-}、BO_3^{3-}等；其中Na^+、Cl^-离子最普遍，其它组分浓度变化较大。金属离子浓度大多为n～$n\times100$ppm级。不同成因及产状的热液成分和盐度存在某些规律：

各种石英脉、伟晶岩脉、变质石英脉及部分含Au石英脉，总的特点是盐度较低，为～0.4—4.0%，富含K^+、Na^+和SiO_2，Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-}、HCO_3^-含量较低且变化大；$Na^+>K^+$，$Na^+/K^+=$～2—70，与围岩环境及碱交代作用有关，常含有F^-。岩浆成因热液总盐度变化大，为<1—>50wt%，岩浆热液更偏富K、F、Ca。矽卡岩型矿床以富Ca为特征：Ca>Na>K，F/Cl＝0.n。密西西比河谷型及阿尔卑斯型层控Pb-Zn矿床，属深源热卤水封存水成矿类型，以高盐度为特征（为15—20Wt%），成分上富Na^+、Ca^{2+}、Cl^-、及HCO_3^-；阳离子，Na>Ca>K>Mg；阴离子，$Cl^-\approx HCO_3^->SO_4^{2-}>F^-$，$F^-/Cl^-\approx0.05$。Holland和Fridman(1967)指出，该型矿床包体成分与油田水成分特征一致，在多数矿床包体中查出有CO_2、CO和CH_4气体。孔隙水的温度<150℃，盐度随深度而变。Hanor(1979)指出，孔隙水盐度随深度而增高的规律，向深处常因溶解蒸发而盐度高达400‰。与海水成分相比孔隙水更富含Ca^{2+}、HCO_3^-，并随封存深度增加由HCO_3^-—SO_4^{2-}型水向Na—Ca—Cl及Na—Cl型水过渡。

2．成矿金属元素的浓度　岩石中呈活性形式存在的元素，如粒间溶液态、吸附态、胶体状态以及微细显微混入物等最易被热液活化，各种产状的热水都含有不同量的金属离子，其含量级别可达$n\times100$ppm。大多数实测包体中金属离子都很低。据洛德（1984），变质热液石英脉型金矿成矿热液中的金浓度约为$n$ppb级。但具高浓度金属元素成矿溶液的报导也为数不少：如科罗拉多克利马科斯矿床石英脉中包体含Zn200—4600ppm，Cu80—400ppm。在密西西比中部存在含Zn达370mg/1和Pb为92mg/1的油田卤水。一些资料证明，高盐度的卤水（或溶液）流经膏盐地层都同时使金属浓度加富。

科劳斯科普夫和毕令（1969）证明，把存在于普通岩石中的或沉积物中的少部分金属淋滤出来可能为形成矿床提供足够的物质。据洛德计算，为了在地质上合适的10^5a之内和地质上合适的矿液流动速度之下形成一个贱金属矿床，至少必须从溶液中沉淀出1ppm的金属。对形成矿床来说矿液至少必须含有1—10ppm的成矿元素。因此，实验和实测资料证明，自然流体中形成1—10ppm金属浓度可能是常见的情况，成矿的关键在于使金属沉淀在某一局限的地段，同时作用需达到一定规模以及持续性较长。

3．成矿溶液中元素的搬运形式　成矿作用中元素的沉淀，大多是通过化学反应形成难溶化合物而实现的。因此，成矿元素在热液中被搬运时的化合物形式，不同于矿石中该

元素矿物的化合物形式。近年来关于成矿元素迁移形式的问题，进行了大量的测试、实验和理论研究，几乎无争议地认为，热液中金属呈稳定的可溶性络合物被搬运具有最重要的意义。

矿床学已知，不仅在侵入体顶部及其外接触带中存在高温热液的钨锡矿床，而且还形成低温热液矿床；在这类矿床中，钨铁矿与辰砂和辉锑矿共生，主要脉石矿物为石英、石髓。近年来，又发现了许多钨矿化的新类型。例如，在中浅深地区，出现产于花岗闪长岩边缘的白钨矿床，与之相伴生的是围岩遭受强烈钠长石化。在苏联和美洲大陆，还发现与温泉沉淀物钙质凝灰岩伴生的钨的矿化现象。据刘英俊（1984），在富含K、F的成矿热液中，$K_2[WO_2F_4]$是钨的可能搬运形式。这对于同云英岩化、黄玉矽卡岩化有关的钨矿床有普遍意义。当成矿溶液酸度较高（pH＜6），温度较低时，WO_4^{2-}可发生放热的聚合反应形成同多酸络合物。当pH增大，氧分压降低温度升高时，可发生相反的过程。很多元素都可作为钨杂多酸的中心阳离子，其中许多是钨矿床中的常见伴生元素。据贡特拉契等（1972）$H_4[Si(W_3O_{10})_4]$，$H_3[P(W_3O_{10})_4]$和$H_3[Sb(W_3O_{10})_4]$能在酸性溶液中与Fe^{2+}、Mn^{2+}、Ca^{2+}稳定共存于200—300℃，20×10^5Pa体系中。钨杂多酸络合物可能是成矿热液尤其是中、低温热液中W的重要搬运形式。刘英俊提出的W在热液中的可能络合物形式见表7.5。锡、钼在热液成矿作用中也形成各自特征的络合物形式迁移，（表7.5）。从钨的实例可以看出：

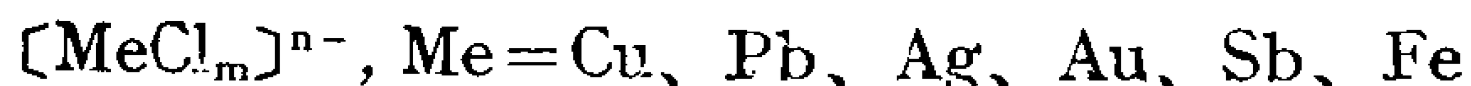
表 7.5 钨、锡、钼在热液中的主要迁移形式[7.5]

项别 元素	卤化物及卤氧化物	络阴离子及络合物盐类	酸、同多酸、杂多酸	硫化物，硫代络合物
W	WF_6，WCl_6 WO_2F_2，WCl_4	$(K,Na)_2[WO_2F_4]$ $(K,Na)_2(WO_4)$ $W(CO)_6$，$[WO_3F_2]^{2-}$	$[WO_4]^{2-}$，$H_6W_6O_{21}$， $H_8W_{12}O_{40}$，$H_3[P(W_3O_{10})_4]$， $H_4[Si(W_3O_{10})_4]$， $H_3[Sb(W_3O_{10})_4]$	Na_2WS_4
Sn	SnF_4 $SnCl_4$	Na_2SnF_6，Na_2SnO_3 $Na_2[Sn(OH)_6]$， $Na_2[Sn(OH,F)_6]$		Na_2SnS_3 SnS_2 SnS
Mo	MoF_4 $MoCl_4$	$(Na,K)_2[MoO_4]$ MoO_4^{2-}	$[MoO_4]^{2-}$，$[Mo_3O_{11}]^{4-}$ $[Mo_6O_{21}]^{4-}$ $[Si(Mo_3O_{11})_2]^{4-}$	$(Na,K)_2MoS_4$ MoS_2

（1）当一种金属元素形成络合物时，大大增加它在热液中的溶解度和提高迁移能力。

（2）钨能在不同性质和成分的溶液中形成不同的可溶性络合物；这就扩大了钨的活动性，并且络合物的类型不同，钨发生沉淀的条件也不同，亦即元素的搬运形式就预决着它的沉淀条件。

收集文献中根据实验方法确定的成矿元素在热液中可能的络离子迁移形式有：


$[MeCl_m]^{n-}$, Me＝Cu、Pb、Ag、Au、Sb、Fe


$[Me(HS)_m]^{n-}$, Me＝Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、Ag、As、Sb、Fe、Co、Au

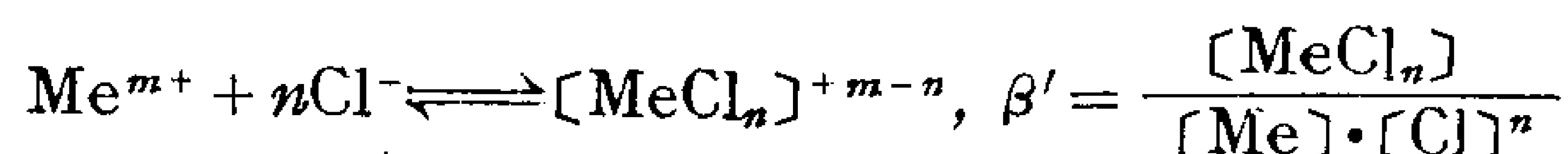

$[MeS_m]^{n-}$, Me＝Hg、Ag、Au、As、Sb、Mo、Sn

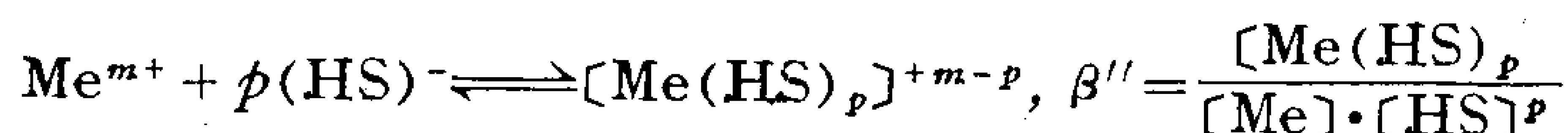

$[Me(S_2O_3)_m]^{n-}$, Me＝Cu、Pb、Zn、Hg、Ag、Au、Fe、Co、Ni、Mn


$[MeF_m]^{n-}$, Me＝Pb、W、Sn、Mo、Be、Nb


$[Me(CO_3)_m]^{n-}$, Me＝Cu、Sn、W、UO_2、TR、Au

自然成矿体系中金属元素形成某种络合物迁移的首要条件是，体系中必须含有高浓度的配位体—络合剂。根据大量矿床包体成分的研究，学者们认为氯络合物及硫氢络合物具有最普遍的意义。实际工作中除应用实验的方法确定金属元素络合物形式外，还可以根据包裹体成分进行计算。曾骥良（1984）提出，金属元素的络合物形式取决于流体中配位体的种类，相对含量及络合物的稳定性，如：


$$Me^{m+}+nCl^- \rightleftharpoons [MeCl_n]^{+m-n},\ \beta'=\frac{[MeCl_n]}{[Me]\cdot[Cl]^n}$$


$$Me^{m+}+p(HS)^- \rightleftharpoons [Me(HS)_p]^{+m-p},\ \beta''=\frac{[Me(HS)_p]}{[Me]\cdot[HS]^p}$$

式中β'和β''为络合物反应平衡常数（式中省略了离子的价数标注），于是有：

$$\frac{[MeCl_n]}{[Me(HS)_p]}=\frac{\beta'}{\beta''}\cdot\frac{[Cl]^n}{[HS]^p} \tag{7.9}$$

由式可见，金属离子呈现何种络合物形式与体系中$[Cl]^n/[HS]^p$浓度比有关。当$\beta'\approx\beta''$，$[Cl]>[HS]$时$[MeCl_n]$络合物占优势，相反则$[Me(HS)_p]$为主。曾骥良认为，由于斑岩铜矿产出的包裹体中：$[Cl]\gg[HS]$，因此，在斑岩型铜矿成矿作用中铜主要以氯络合物形式被搬运。

秋林（H. T. Тюрин, 1963）用实验方法研究重金属HS^-络合物：$[M_e^{x+}(HS^-)_n]^{x-n}$，并考虑为可能的搬运形式之一；根据这些络合物的不稳定常数，重金属元素在热液中的活动顺序为Fe＜Co＜Zn≈Pb＜Cd＜Cu＜Hg。元素的这种活动顺序与一般热液矿床中所观察到的元素自热液析出顺序以及它们在矿床和原生晕中的分带规律性大致吻合。

7.2 高温水溶液中矿物的溶解度

处于深部循环的水溶液，主要特点是高温、高压、高矿化度，这种具强化学活性的流体在地壳中大规模的活动，对岩石有非常强烈的改造作用。通过研究水-岩体系中矿物的溶解-沉淀平衡将有助于认识溶液对岩石的作用。

深循环水-岩体系，岩多于水，如变质成因热液，水：岩≅1:20，由于充分的水岩反应，溶液中许多化学成分处于饱和或接近饱和状态。在溶液活动的环境，如温度、压力、围岩性质变化的条件下，经常发生某些矿物的溶解、沉淀或矿物中一部分组分的溶解、活化，即交代蚀变反应。随之溶液的成分和状态也发生变化；因此，水-岩处于经常的动态平衡中。在无岩浆热异常影响的条件下，热液的温度和压力随深度而增高，据斯密特（Schmidt, 1973）等报导沉积物孔隙水的盐度也有随深度增高的规律；很明显盐类和大

多数矿物在高温高压条件下，有更大的溶解度。因此可以粗略地认为溶液下渗，温压加大，会有更多的物质被溶解，而沉淀作用是次要的；当溶液上侵过程中由于降温减压，则以溶解物质的沉淀为主。本节分为几种体系进行讨论。

7.2.1 $NaCl-H_2O-CO_2$体系

在多数自然热液体系中Cl^-、Na^+是丰度最高的离子，而CO_2是丰度高、化学作用最重要的气体。因此，矿物在$NaCl-H_2O-CO_2$体系中的行为最接近于热液的实际作用。

1. $NaCl-H_2O$体系　1967年霍兰德对$NaCl-H_2O$体系的性质进行了系统的实验研究。如图7.3示，NaCl水溶液的饱和曲线可伸展到NaCl的熔点。沿饱和NaCl溶液一蒸气曲线的蒸气压，表现出低于纯水或非饱和溶液的蒸气压。在临界温度（374.1℃）以下时，蒸气压随NaCl的浓度降低而提高，并到水蒸气一液体曲线上为最大值。

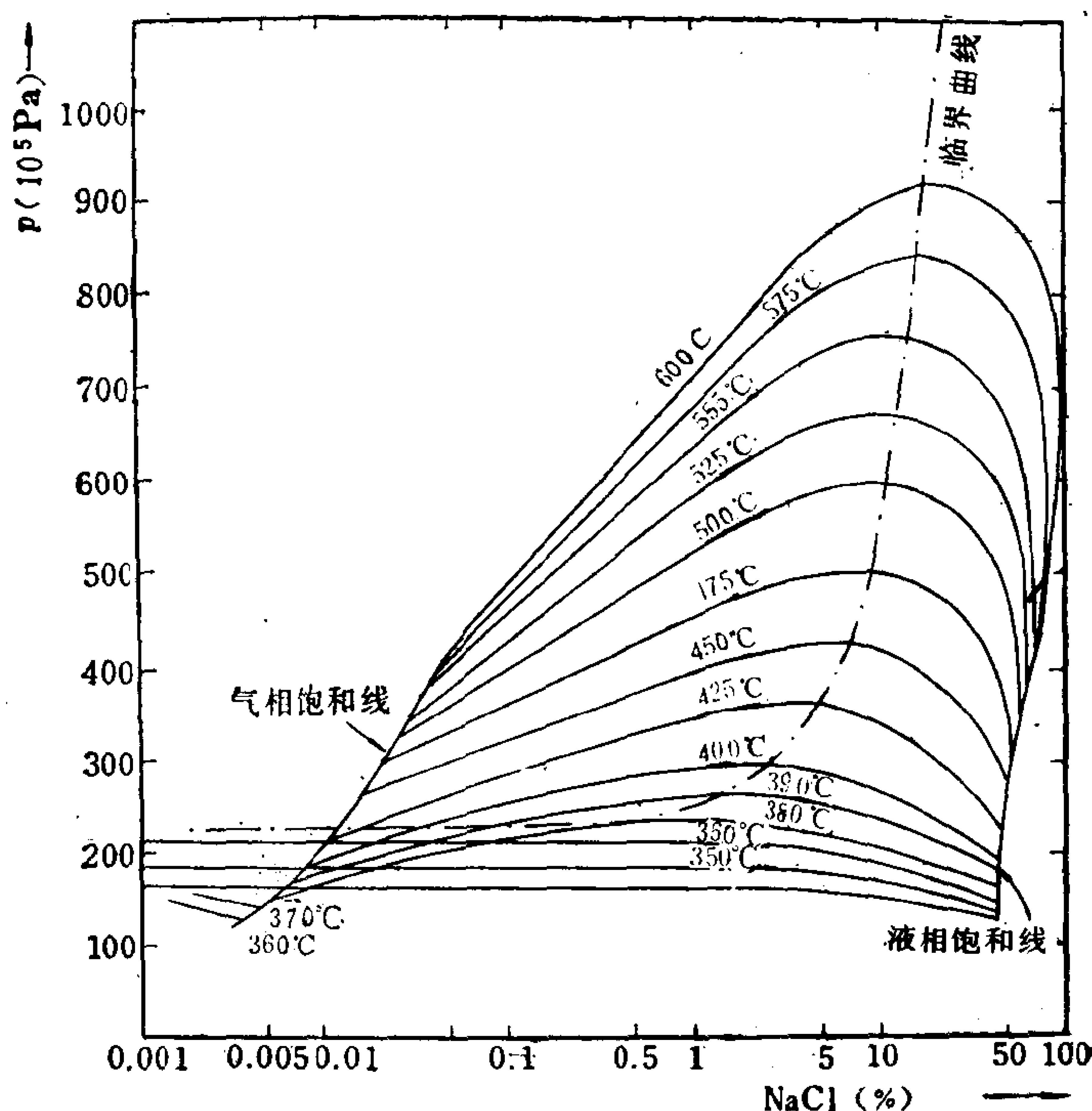


图 7.3　$NaCl-H_2O$体系的浓度一蒸气压图解350—700℃
（据苏尔莱和肯尼迪，1962）

在水的临界温度以上，$NaCl-H_2O$的组分在饱和气体和饱和溶液曲线之间出现蒸气压的最大值，各温度曲线上的最大值连成一条临界曲线，见图7.3。由曲线可见：

1）NaCl在水中有较高的溶解度，温度升高溶解度增大，溶液的平衡蒸气压也增大。

2）高于水的临界温度以上，NaCl的浓度增大到某一浓度时，溶液的平衡蒸气压出现极大值。因此提高了盐溶液的临界点。由此得出结论，含盐的天然高温水溶液比纯水有更高的临界温度和压力。盐类的溶解扩大了高温溶液在液态的存在范围。

3）其它类似的盐类也有相同的效果。

图7.3是研究天然盐水体系行为的重要依据。在分析成矿溶液减压沸腾作用时可应用

图示曲线估算气、液相包体的盐浓度或沸腾压力。如矿液在400℃，降压到200×10^5Pa沸腾，则形成的液相包体盐浓度按曲线约为47%NaClwt，共生的气相包体盐浓度约为0.008%NaClwt；反过来，由包体盐度可求沸腾压力。

2．NaCl-H_2O-CO_2体系 亨利定律常数定义为：

$$K_h=f/x \qquad (7.10)$$

表示在给定温度下一种气体在水溶液中的溶解度与其分压的比值为一常数。艾利斯等（1963）的实验证明，CO_2的亨利常数K_{CO_2}在盐溶液（≤2molNaCl）中大大高于其在纯水溶液中的值。即CO_2在盐水中的溶解度低于在纯水中的溶解度，如300℃时在2molNaCl的水溶液中CO_2的溶解度低于其纯水中的溶解度约一半。其它气体物质也有相同的行为特征。费福指出，这种效应的化学机制是由于溶解盐类降低了水的活度。这也证明气体在水溶液中的溶解也同离子键固体一样是一种电离反应机制。

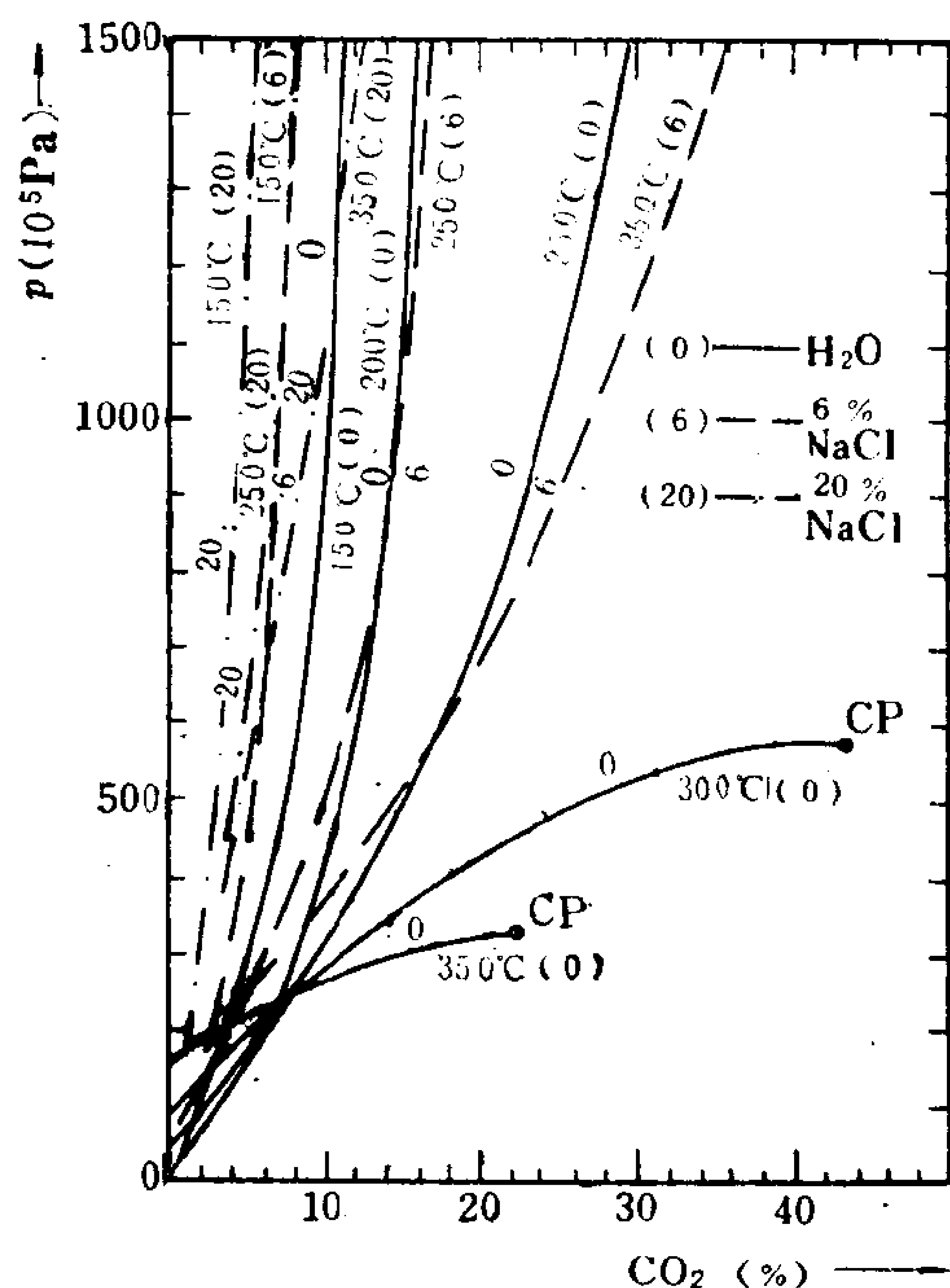


图 7.4 NaCl-H_2O—CO_2体系，CO_2的溶解度随盐度增大而降低

（据塔基诺夫等，1965）

图7.4示CO_2的溶解度在6%NaCl溶液和纯水中的比较。虽然溶解曲线的斜率相同，但CO_2在NaCl浓溶液中的溶解度明显低于纯水，称为“盐排斥效应”（Salting-out effect）。因此，当NaCl量增大时CO_2的溶解度迅速下降。

尽管NaCl的水溶液能够明显地提高临界温度和压力，而CO_2的存在具有相反的效应。对于大部分天然盐溶解组成讲。溶解盐的效应强于溶解气体的效应，而总的结果是使临界温度和压力向提高方向移动。NaCl-H_2O-CO_2体系可以作为天然热液流体相中盐类和气体溶解作用的一般模型。以上效应指明，在地壳中的富卤化物流体在温度达500—600℃时仍处于液态。

对于微溶性造岩矿物讲，当其溶于不含盐的H_2O-CO_2流体中时，这种微溶解度（导致临界现象的提高）将会被由CO_2气体的作用效应所超过，总体上使超临界状态的温度、压力范围扩大。如在岩浆射气及火山喷气作用中可能出现这种超临界态流体。相对晚期（<500℃）活动的高盐度热液中CO_2的溶解度有限，常分离出独立的CO_2相。矿物包裹体中CO_2气泡的存在是流体相降温或减压作用的产物。

3．碳酸盐类在高温流体相中的溶解度 $CaCO_3$-CO_2-H_2O体系：方解石在水中的溶解服从下列反应：

$$CaCO_{3Cc}\rightleftharpoons Ca^{2+}{}_{aq}+CO_3^{2-}{}_{aq} \qquad (7.11)$$

因此，由$a_{Ca^{2+}}\cdot a_{CO_3^{2-}}$决定的方解石的溶度积将控制在给定的温度压力条件下自然水溶液中方解石的饱和度。方解石的溶解度很显然是$a_{CO_3^{2-}}$和pH的函数。因此，这两个因素决定溶液中碳酸根和重碳酸根的平衡。据盖瑞尔（1965），在CO_2-H_2O溶液中$CaCO_3$的溶



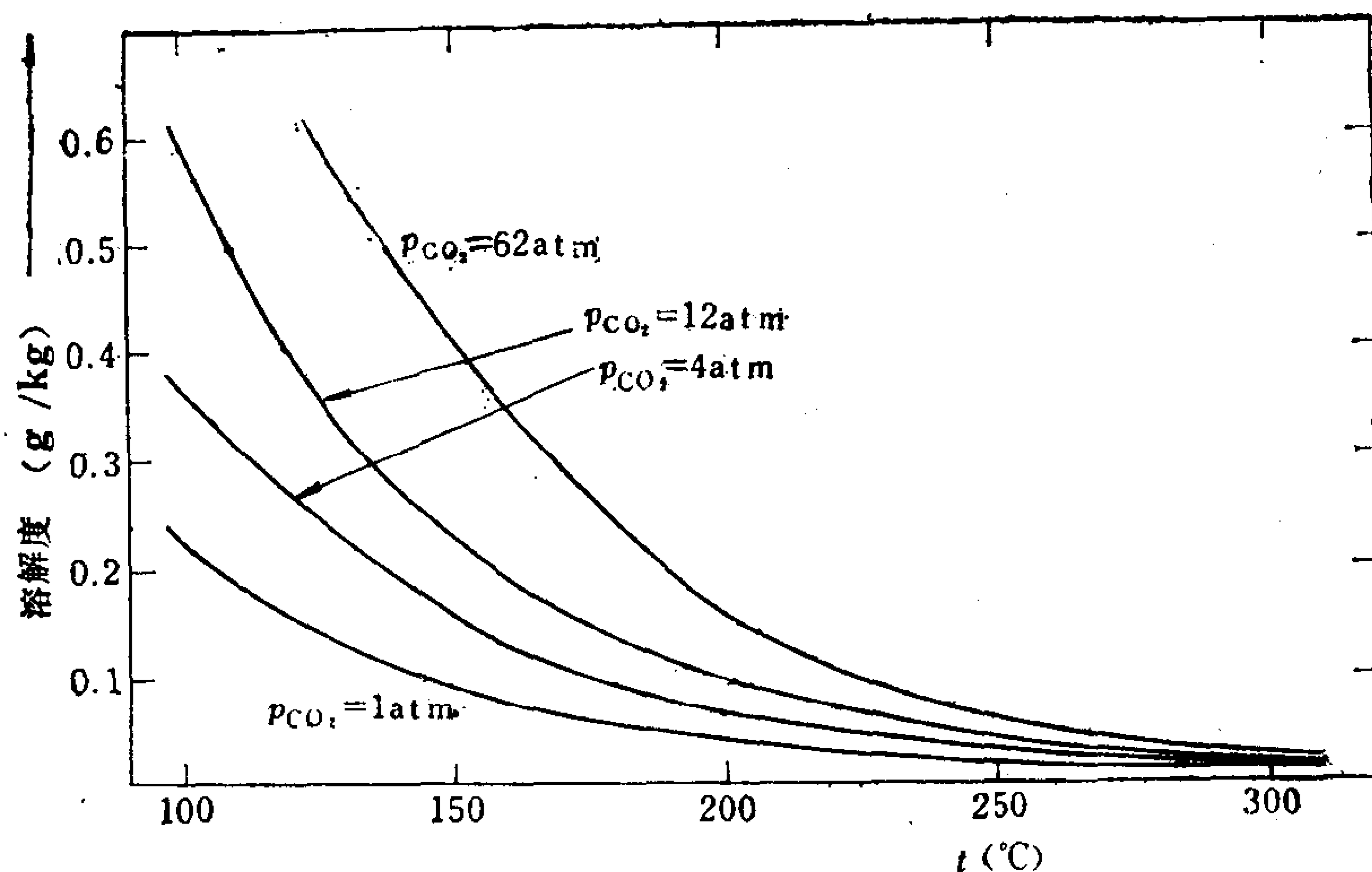


图 7.5　方解石在H_2O中的溶解度t–p曲线

（据艾利斯，1963）

解度高于纯水。

由图7.5可以看出，虽然方解石的溶解度随p_{CO_2}的增高有明显的提高，但是当温度升高时溶解度则大幅度下降。因此，方解石在$CaCO_3$-CO_2-H_2O体系中的溶解度是温度和压力（p_{CO_2}）的函数。

综上所述，热液中$CaCO_3$的溶解和沉淀受体系温度、盐度、p_{CO_2}、pH和[Ca^{2+}]等因素控制。如图7.5示，高温条件下（>400℃）$CaCO_3$溶解度极低，不利于$CaCO_3$在热液中活动，因此高温热液产物中不见$CaCO_3$形成。但多数深源高温流体相具酸性，与围岩的蚀变反应及溶滤Ca组分，结果有可能在溶液中聚集一部分$CaCO_3$迁移，在温度降低的条件下溶液的高盐度和提高p_{CO_2}有利于提高$CaCO_3$的溶解度。体系的温度降低将提高$CaCO_3$的溶解度，但降低p_{CO_2}则能使$CaCO_3$析出，因此低温热液方解石脉的形成及碳酸盐阶段的出现主要是减压作用的结果。低温碳酸盐脉是各种热液矿床的特征的晚期产物。在高Ca的围岩中，如石灰岩、白云岩以及富钙火山岩或侵入岩，如斜长花岗岩，斜长片岩等，碳酸盐化是热液作用从早到晚贯穿各阶段的蚀变现象。

7.2.2　硅酸盐矿物的溶解度及其蚀变作用

1. 二氧化硅的溶解度　各种热液脉中分布最广的矿物是石英。低级变质作用，如泥质岩的变质释放二氧化硅，并发生一定的转移；高、中、低温热液矿脉大量充填着脉状石英，证明在地壳的温度、压力范围内SiO_2在水溶液中有广泛的迁移。

肯尼迪（1950）和霍兰德（1967）等最早研究了石英—H_2O体系。在热液体系中最重要的条件范围是：$t=25—600$℃，$p=200—2000\times10^5$Pa，如图7.6和7.7。SiO_2溶解于水的反应方程为：



$$y\mathrm{SiO_2}+n\mathrm{H_2O}\rightleftharpoons y\mathrm{SiO_2}\cdot n\mathrm{H_2O} \quad (7.12)$$

式（7.12）中y和n通常为1和2。在水溶液中，设想Si^{4+}位于O^{2-}或OH^-的四次配位多面体中，其基本单位为具电中性结构的$Si(OH)_4$或$SiO_2\cdot 2H_2O$。因此SiO_2的溶解度基本不受

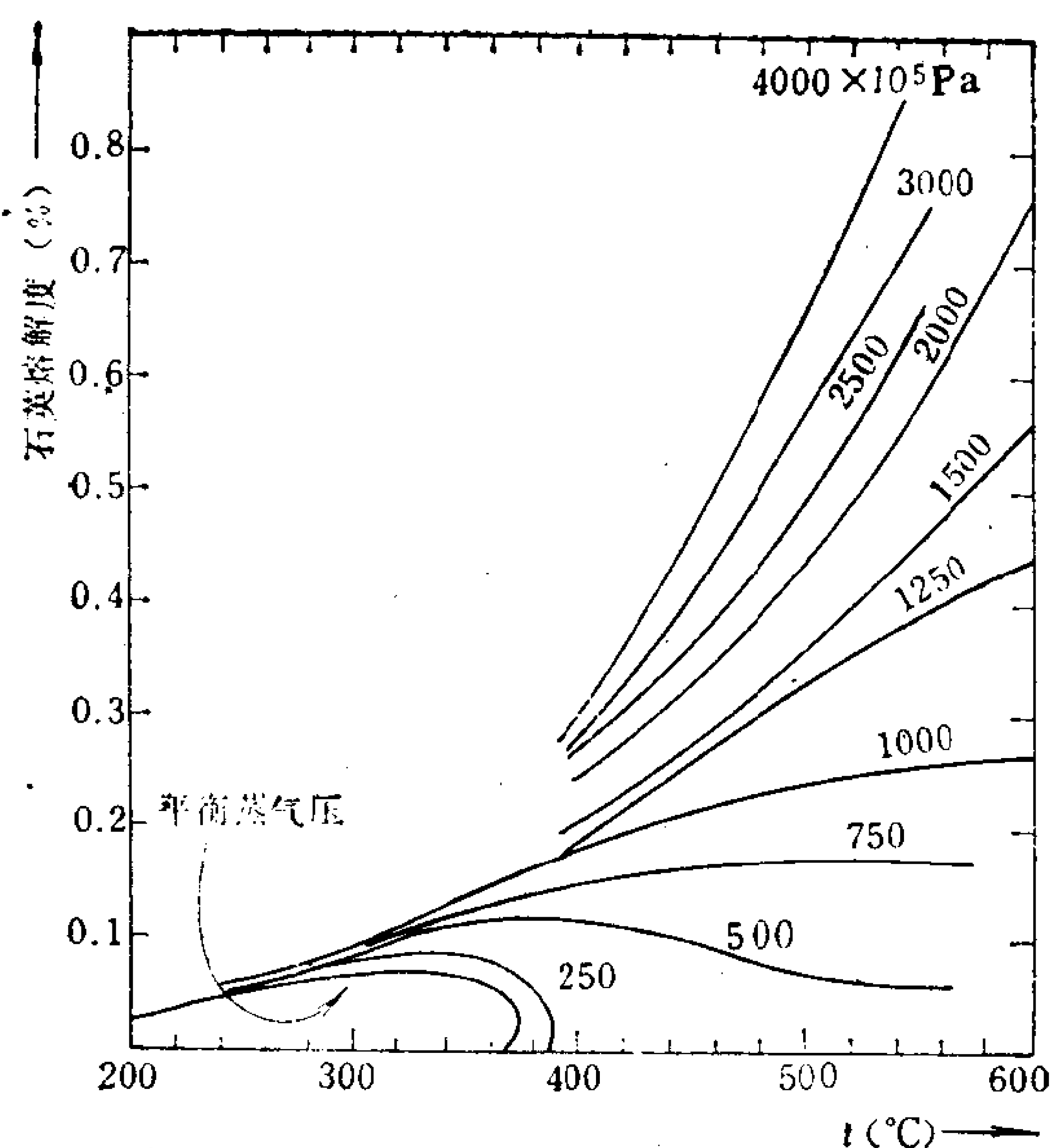


图 7.6 石英在水中的溶解度
（据肯尼迪，1950和威利等，1964）

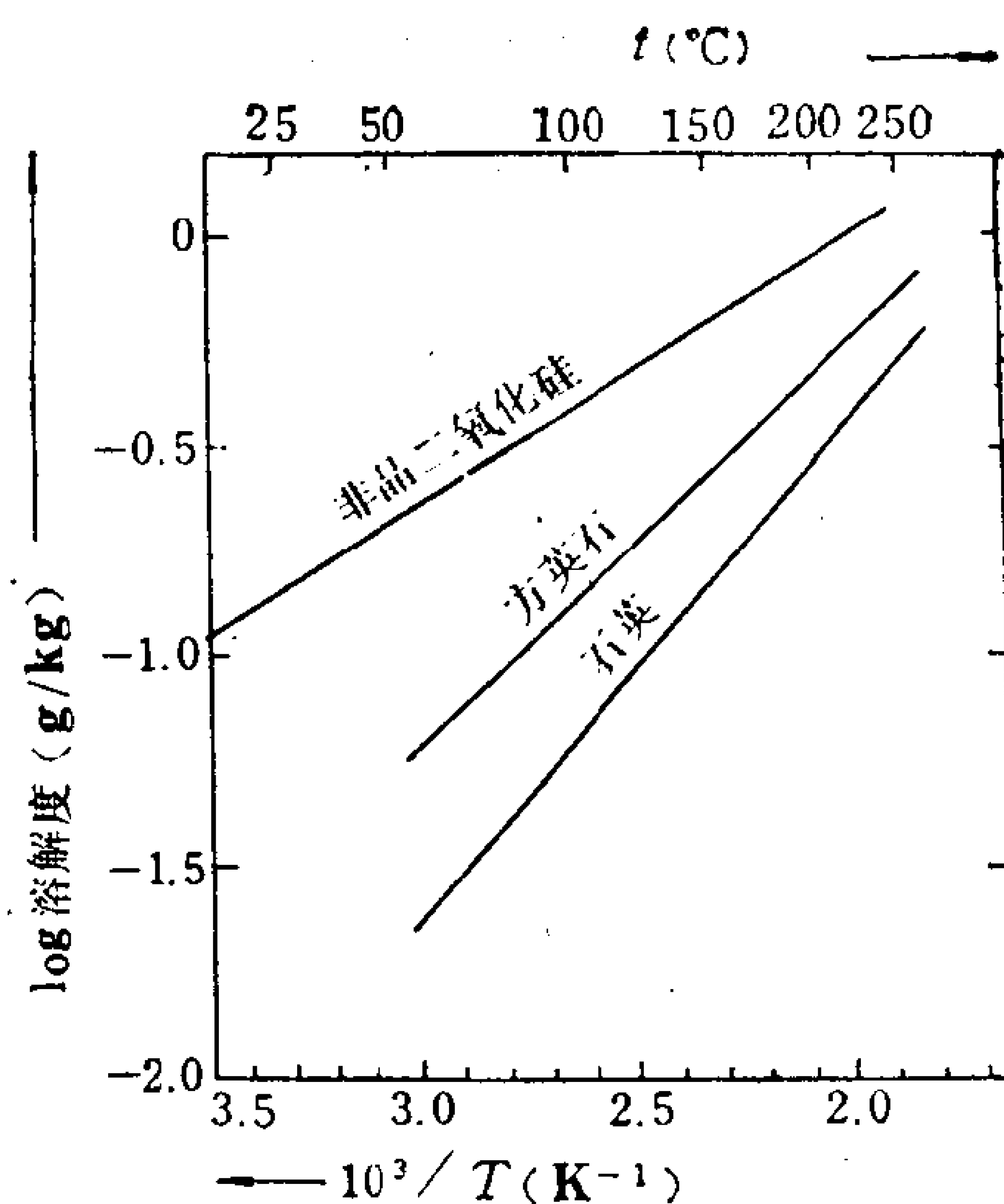


图 7.7 各种变体SiO_2的溶解度
（据霍兰德，1967）

溶液离子强度或盐度影响，但显然受溶液pH值制约，碱性溶液更有利于SiO_2的溶解。

由图7.6曲线可见，SiO_2在水中的溶解度强烈受温度和压力制约，同时还与溶液的pH值有关。当pH不变时，SiO_2的溶解度随温度升高而增大；在高于水的临界温度(374.2℃)时，压力对SiO_2的溶解影响很大。此时在给定温度条件下，压力升高，使SiO_2的溶解度明显增大。由图可见，如果给定某一压力值考查温度变化对SiO_2溶解的影响，则$p=10^8$Pa为一线性关系，即体系为10^8Pa时，随温度升高SiO_2的溶解度呈直线增长；高于10^8Pa的曲线随温度升高溶解度急剧增大；而低于10^8Pa的曲线，SiO_2的溶解度都在临界温度(374℃)附近出现极大值，此后温度再增SiO_2的溶解度下降。图7.6的实验曲线对于研究热液活动中SiO_2的携带和石英脉的形成机制有非常重要意义。在高温高压水流体相中SiO_2有很高的溶解度，此种溶液有可能携带大量SiO_2，在温、压降低的条件下沉淀形成石英脉。高温石英脉的形成，可能降压因素有更重要意义。在高温低压水流体相中SiO_2溶解量不高，岩浆射气和火山热液可能属此种情况。温度在低于临界点以下时，SiO_2的溶解度主要随温度下降而降低。在矿脉的裂隙空间中因压力和温度骤减导致SiO_2晶出为块状石英脉，而渗透到脉旁围岩中的含SiO_2溶液会因温度的逐渐下降而使SiO_2缓慢析出，使围岩岩石发生硅化。

费福曾提出，可以应用SiO_2的溶解度估计热液流体的总体积，（成矿温度由包体法或其它方法独立测定）。如图7.6示出在700→600℃的范围内从1000g溶液中可以沉淀出0.5—14g石英，（取决于体系的压力）；而从200→100℃时只能沉淀出0.2—0.3g。如果能定量估计出形成某矿脉矿液的总体积，则可以根据实测矿脉和原生晕中成矿元素的总量计算矿液中成矿元素的浓度。

SiO_2的不同的结晶变体有不同的溶解度，如图7.7示，非晶SiO_2有比石英高数倍的溶解度。以此解释沉积成岩作用中SiO_2的迁移和硅质结核的形成。

2．铝硅酸盐矿物的不协调溶解　刚玉(Al_2O_3)、三水铝石($Al_2O_3\cdot 3H_2O$)、以及硬水

铝石〔AlO(OH)〕在中性pH区微溶。对铝硅酸盐类矿物，如高岭石的研究表明，其溶解度在强酸性和强碱性溶液中都有所提高，在低pH条件下溶解后呈Al^{3+}存在，在碱性区则形成AlO_2^-、$Al(OH)^{2+}$或$Al(OH)_4^-$形式出现。因此认为，当出现富Al矿物时，多认为是由长石或云母经不协调溶解作用遗留的不溶残余物。因此，铝硅酸盐具有不协调溶解特征，被带出的成分主要是K^+、Na^+、Ca^{2+}、SiO_2等，而残留的成分为水解产物—粘土矿物。

早期研究钠长石和微斜长石溶解度的资料表明它们有类似的溶解性。

按不协调溶解作用选择性溶解钠和硅。淋出碱金属，改变了矿物中的碱/铝比值，生成白云母或钠云母。如：$3Na[AlSi_3O_8]+2H^+ \longrightarrow NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2+2Na^++6SiO_2$。

在高温高压条件下钠长石也可以被全部溶解。库瑞（Currie，1968）的实验证明，增加体系的压力，钠长石的溶解度增加。钠长石在500℃，400×10^5Pa时其溶解度为0.0062%；1000×10^5Pa—0.077%，2000×10^5Pa—0.267%；微斜长石在500℃，1000×10^5Pa时其溶解度为0.076%；2000×10^5Pa时为0.248%。在温度>600℃，压力达5000×10^5Pa时钠长石的溶解度超过石英。中、浅变质岩中石英充填脉的广泛分布的事实说明中、低温和低压条件下石英的溶解度大于钠长石。而此时铝硅酸盐类长石广泛发生不协调溶解，蚀变形成层状富铝贫碱的粘土矿物。在中、高温变质作用和热液活动中钠长石和钾长石与石英同时出现在充填脉中，有时其含量高于石英。在蓝闪石片岩分布区出现几乎纯的钠长石脉的事实表明，高压条件下更有利于铝硅酸盐矿物在高温水流体相中的溶解，而沉淀的因素则是减压；以石英和微斜长石为主要成分的混合岩脉也有类似的形成机制。

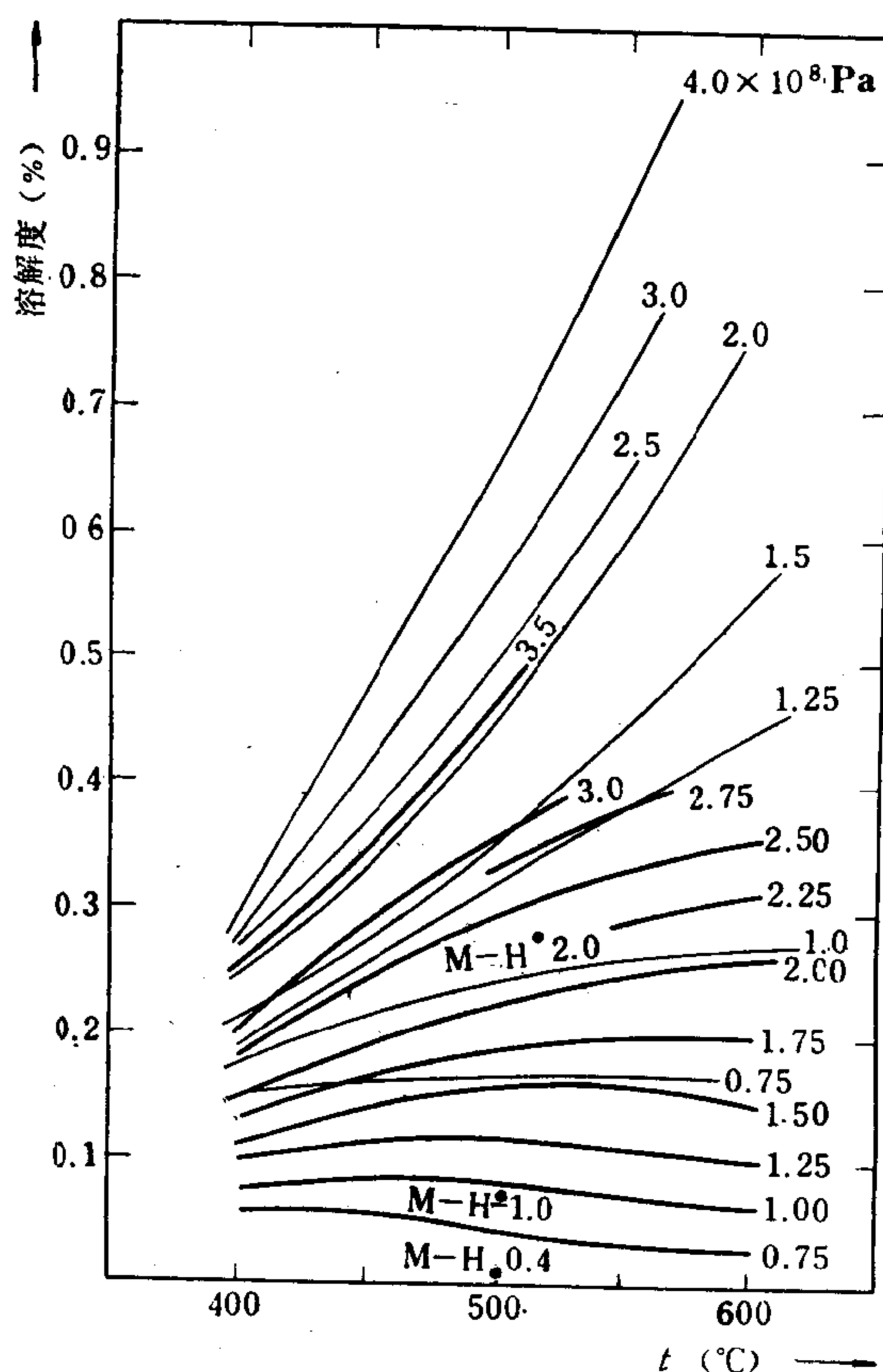


图 7.8 石英（细线）和钠长石（粗线）在水中的溶解度

图中数字为压力（10^8Pa）

（据摸利，1951）

7.2.3 金属硫化物矿物的溶解度

溶于水中的K、Na等元素的卤化物不但影响溶液的临界现象和提高水溶液的离子强度，同时还是良好的络合剂，可以形成金属氯化物络合物，而提高其在溶液中的溶解度。

1. f_{O_2}—f_{S_2}体系及硫的溶解类型

在水溶液中硫可能呈下列溶解类型：SO_4^{2-}、HSO_4^-、S、H_2S、HS^-、S^{2-}等，可分为氧化态(SO_4^{2-})和还原态（S^{2-}）两种，其主要化学反应如下：


$S_2+3O_2=2SO_3$，　$2H_2+S_2=2H_2S$，


$H_2S=H^++HS^-$，　$HS^-=H^++S^{2-}$，


$$HS^-+2O_2=SO_4^{2-}+H^+ \quad (7.13)$$

根据每一反应的ΔG_T°，可以计算不同温度下的平衡常数。从而编制体系p_{O_2}, p_{S_2}—pH相图。如对反应（7.13）有：

$$\Delta G_T^\circ = -754.37\text{kJ}$$

代入化学等温方程式得：

$$553.12 = \log[SO_4^{2-}] - pH - \log[HS^-] - 2\log f_{O_2}$$

平衡态时：$[SO_4^{2-}]=[HS^-]$，代入得：

$$\log f_{O_2} = -\frac{1}{2}pH - 66.1 \qquad (7.14)$$

上式构成以$\log f_{O_2}$和pH为变量的直线方程，在$\log f_{O_2}$—pH图解上为一直线。O—S—H_2O体系中每一个化学反应都可以求得一条类似的平衡直线。图7.9为克劳斯科普给出的25°和227℃，$\Sigma S=0.001$mol的硫溶解类型的f_{O_2}—pH相图。

图解表明，硫在水溶液中的溶解状态是体系f_{O_2}、$f_{S_2}(\Sigma S)$、T、$[H^+]$的函数。图中各条直线标明相邻两种物种的浓度相等。如图7.9(a)之A线上为$[HS^-]=[SO_4^{2-}]$，远离A线上方$[SO_4^{2-}]>[HS^-]$，在给定$[\Sigma S]$时可以给出一系列平行A线的$[SO_4^{2-}]$和$[HS^-]$的等浓度直线，自A向上远离A$[SO_4^{2-}]$增高，$[HS^-]$降低；在$[HS^-]$场区远离A线向下$[HS^-]$增高。如图7.9(a)中S^{2-}的优势场为pH>13，为地壳中不能出现的介质环境，这并不说明常温条件下水溶液中不可能存在S^{2-}离子，由图可见在pH>7的HS^-优势场中可能存在低浓度的S^{2-}，低$[S^{2-}]$已足够与金属离子反应形成难溶的金属硫化物。据图7.9(b)高温条件下HS^-转化为SO_4^{2-}的$\log f_{O_2}$值提高了，表明在高温成矿热液中S^{2-}和HS^-的优势场范围扩大（H_2转化为H_2O的f_{O_2}值也增大）即金属硫化物可能在比常温下稍高的f_{O_2}环境中生成并稳定。

2．金属硫化物的溶解和沉淀　由第三章表3.4可知，重金属元素的硫化物的溶解度（活度积）极低，为10^{-20}—10^{-70}级次，溶解度值与其它化合物如氯化物、硫酸盐相比相差悬殊。因此，负二价硫离子是这些元素的沉淀剂，氧化—还原反应是这类元素重要的溶解—沉淀控制反应。

在还原条件范围内重金属硫化物的溶解和沉淀反应与体系的温度和溶液的盐度有关。根据实验（安德森，1973等）研究方铅矿在NaCl—HCl—H_2O体系的溶解度结果表明，在125—350℃时，在硫溶解量很低的条件下溶液可以携带有成矿意义的铅(1—600ppmPb)，在125℃时溶液含PbS为20—100ppm。实验证明PbS的溶解度及其沉淀条件与下列因素有关，如图7.10。

1）高盐度溶液有利于PbS的溶解形成络合物，当NaCl>2mol时形成$PbCl_4^{2-}$络离子为主；NaCl<2mol时，形成$PbCl^+$络离子。

2）体系的温度控制硫化物的溶解度。高温时溶解度急剧增高，因此降温过程可以导致金属硫化物的析出；T>200℃时以$PbCl^+$为主，T<200℃时为$PbCl_4^{2-}$。

3）低pH值有利于方铅矿溶解，由酸性向碱性变化致使方铅矿沉淀。

4）低硫体系（据实验$f_{S_2}<10^{-14}$—10^{-10}）对Pb呈氯络合物迁移有利。

由图7.10可见：pH=4，T>90℃，PbS=10ppm，有可能形成有意义的矿化。增高温度时溶解度更提高。安德森认为，以上实验结果适用于Pb、Zn、Cu、Ag等硫化物。

根据热液矿脉中含有大量硫化物矿物，以及火山喷气，火山溶液及温泉中含自然硫的

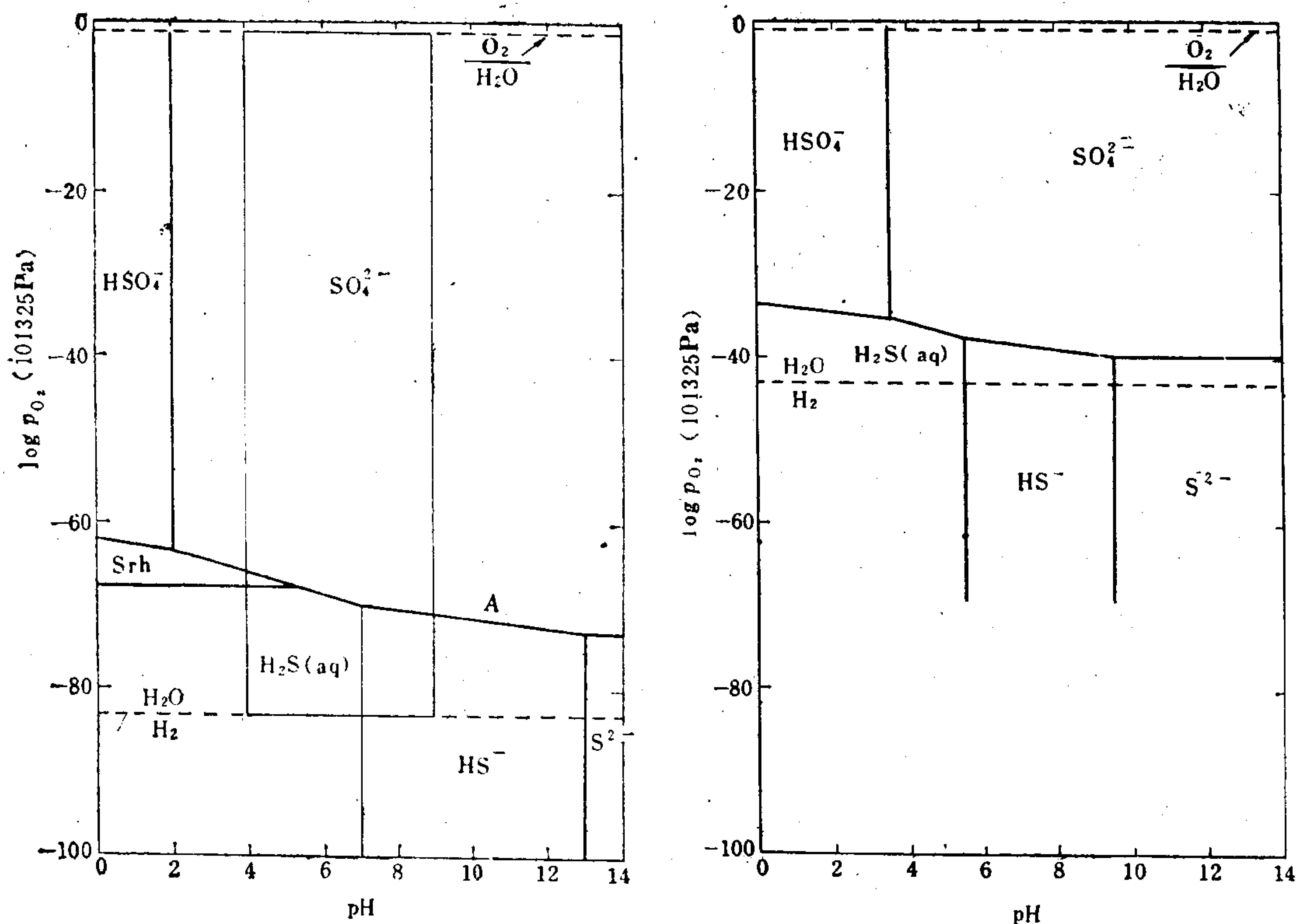


图 7.9 硫溶解类型优势场相图，$\Sigma S=0.001mol$

（a）$T=25℃$；（b）$T=227℃$

（据克劳斯科普，1967）

事实，研究者们提出金属可能以硫络离子形式迁移的观点。巴恩斯指出，大多数硫化物在HS^-优势场区有最大的溶解度。他用实验证明闪锌矿在25℃，pH＝8.2和$p_{H_2S}=7\times10^5Pa$的溶解度为2700mg/l。向溶液加入氯化物引起闪锌矿溶解度的降低，原因是改变了锌的硫氢络离子（$Zn(HS^-)_3^-$）的活度。同样铜蓝在HS^-溶液中也有较高的溶解度，而加入氯化物则能抑制铜蓝的溶解度。

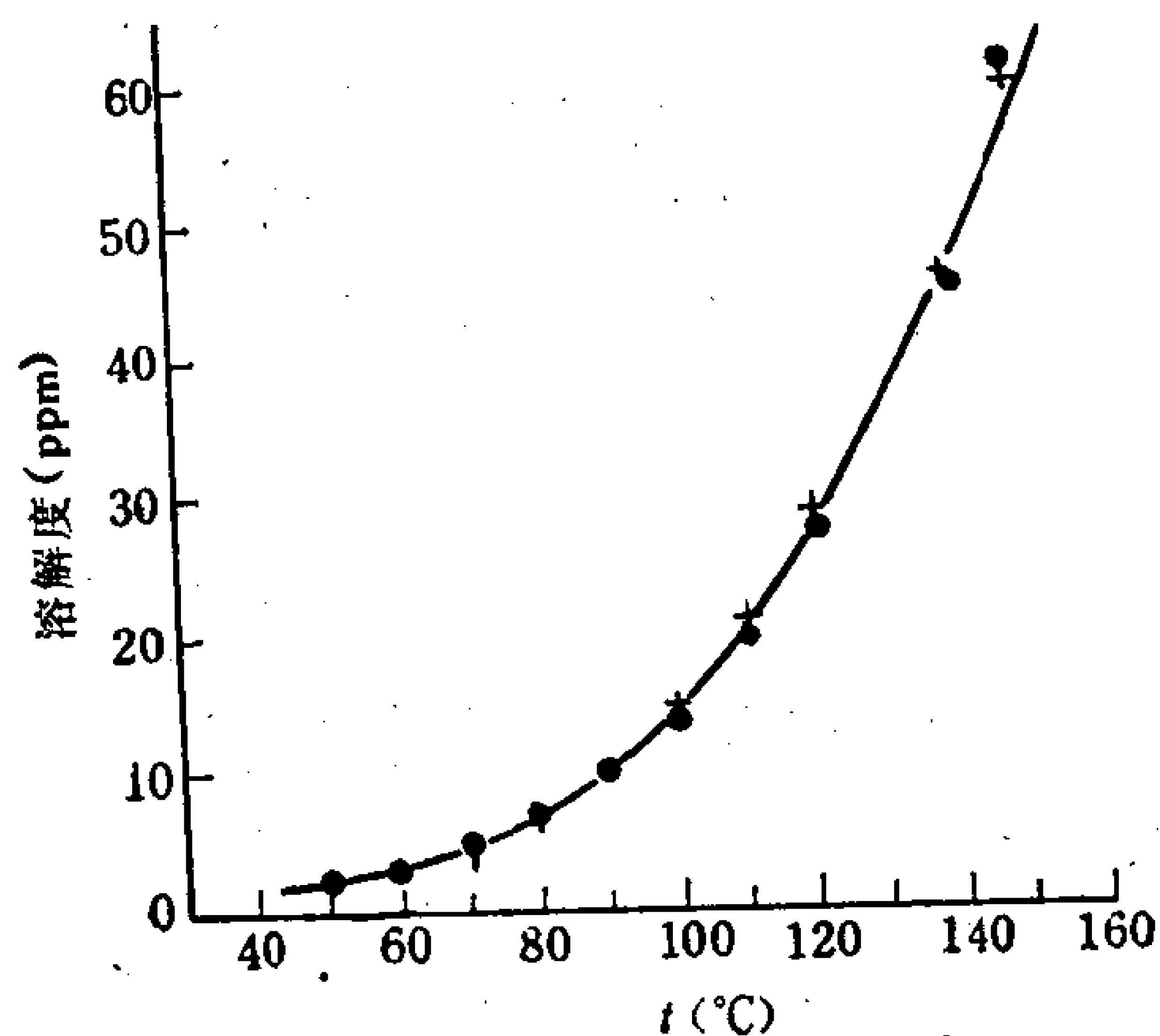


图 7.10 方铅矿的溶解度

pH＝4，3molNaCl溶液

（据安德森，1973）

近年来巴恩斯(1967)，巴尔顿(1979)等都对重金属硫化物呈硫氢络合物迁移问题进行了实验和理论计算。结果证明在高p_{S_2}体系中金属硫化物可以达到10ppm以上的溶解度，表7.6是应用25℃条件下络合物的稳定常数计算的各化合物的溶解度，并外推到200℃。由表列资料可见，在高浓度络合剂的溶液中形成金属元素的络离子是符合理论依据的。在实际存在的自然水溶液中＞1molΣS热液可能是不多见的。同时根据H_2S的电离反应可知在高

表 7.6　在富HS^-和H_2S溶液中某些金属硫化物的溶解度

硫化物	25℃，5×10^5Pa	200℃，40×10^5Pa	说　　明
ZnS	50	50	pH＝7.3
CdS	150	?	1.0MHS^-
CuS	30	180	0.5 MH_2S
HgS	120	720	溶解度单位为mg/l
Sb_2S_3	1600	?	据巴恩斯等
Σ金属/ΣS	$10^{-2.0}$	$10^{-2.1}$	1967

温、酸性条件下$H_2S(g)$可能是主要赋存形式，因此也会抑制络合物的形成和稳定。综上可见，在中、低温富S溶液中一些金属元素如Hg、Sb、As、Zn、Cd、Au等可能形成硫氢络离子形式迁移；而在贫硫或中等含硫的富盐水溶液中金属更倾向于以氯络合物或其它络合物形式迁移。氯络合物形式有更广泛的地球化学意义。

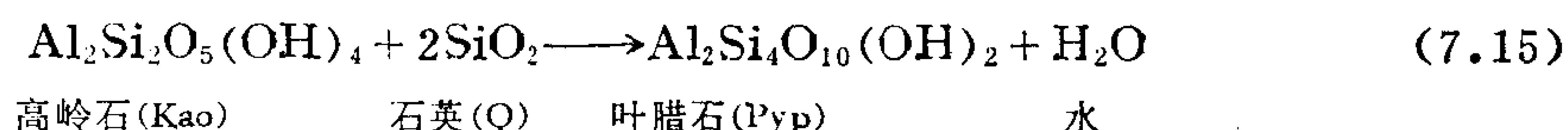
7.3　高温水-岩近似封闭体系的地球化学：变质作用的水-岩反应

变质作用地球化学包含一系列特征的自然化学反应，如矿物重结晶作用，脱水作用，脱碳酸作用，氧化与还原作用，以及各种交代作用和矿物晶形转变等。这些反应的基本特征是岩石处于温度压力变化的条件下，为适应新的环境而发生成分和结构上的调整，因此基本上属于原有物质与新环境之间的平衡过程，外来物质的加入只有次要作用。因此，区域性的缓慢的变质作用可以看成是封闭或近似封闭体系，并且接近平衡态。地球化学研究表明，变质作用中对元素迁移影响最大的反应是脱水、脱挥发份反应。流体相的活动是各种变质反应的催化剂，促进元素的迁移，特别对某些成矿元素的活化转移有非常重要的意义，因此，也是一种高温水-岩体系。本节以脱水作用为重点讨论变质水-岩体系的地球化学。

7.3.1　区域变质及沉积岩的脱水作用

1. 泥质岩的变质作用　以粘土矿物为主体的泥质沉积物含有孔隙水、胶态水及结构水等多种水，在压实作用中失去大量自由态水。在后期成岩及变质作用中因温度、压力增高继续脱水。以下举只含有高岭石和石英的简单成分泥质岩为例说明之，体系为Al_2O_3—SiO_2—H_2O，如图7.11示。当体系温度、压力增高时发生两级变质反应：

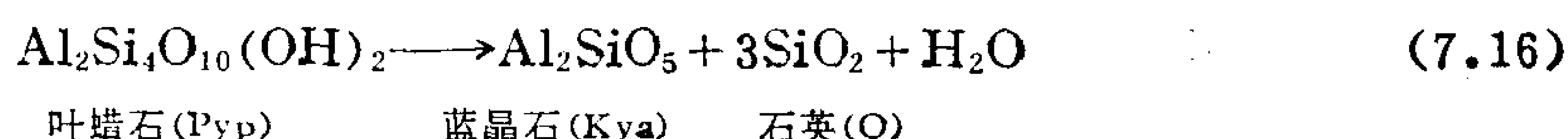
1）高岭石与石英反应生成叶蜡石：



$$Al_2Si_2O_5(OH)_4+2SiO_2\longrightarrow Al_2Si_4O_{10}(OH)_2+H_2O \quad (7.15)$$

高岭石含水为14%，按沉积物＝1Kao＋2Q的成分计算，总含水量为9.5%。变为叶腊石后，其含结构水量为5.0%。沉积物释水4.5%。

2）叶腊石进一步脱水变为红柱石或蓝晶石：



$$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2\longrightarrow Al_2SiO_5+3SiO_2+H_2O \quad (7.16)$$

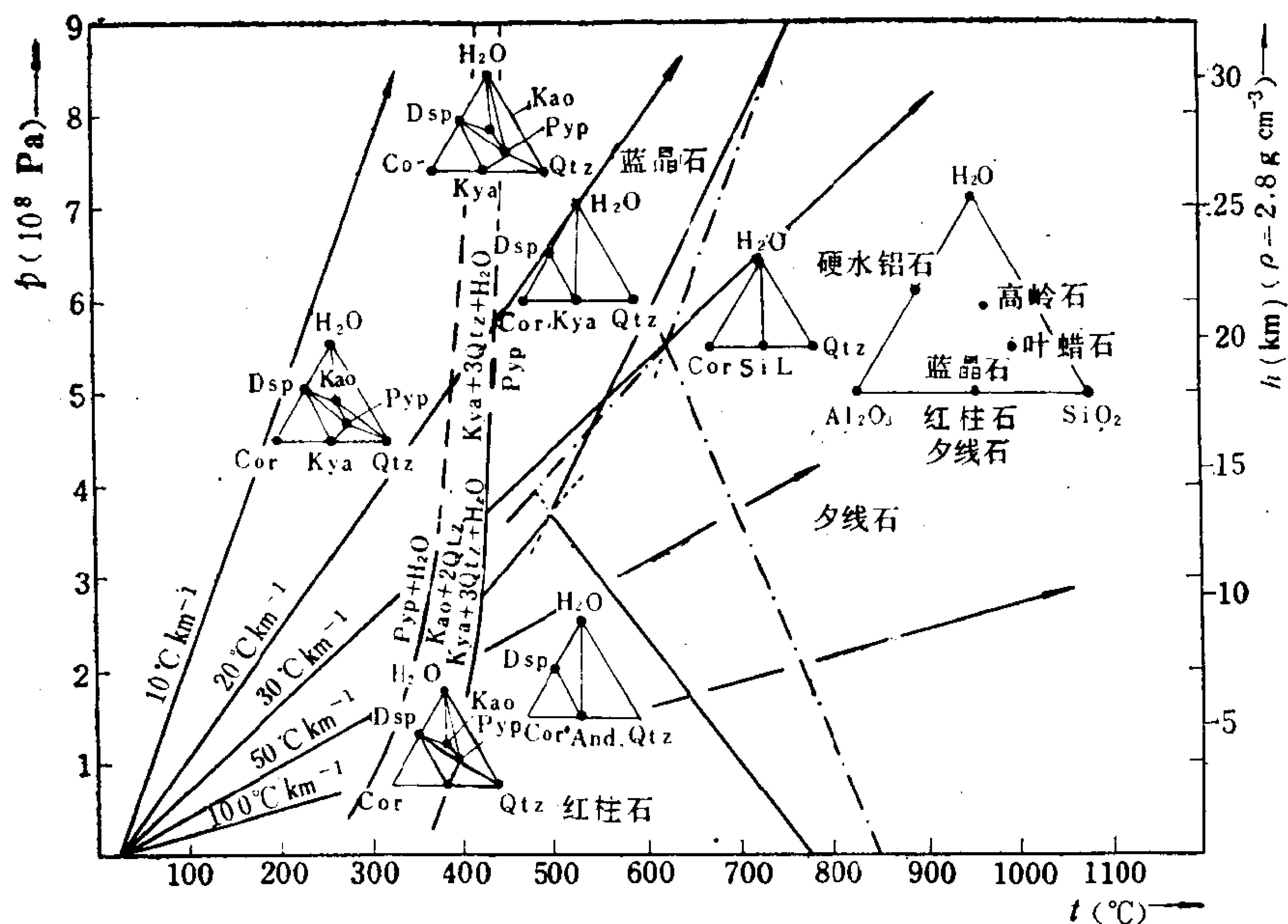


图 7.11　高岭石，叶蜡石，红柱石，蓝晶石和夕线石在Al_2O_3—SiO_2—HO_2体系中的稳定性和共生组合（据W.S.费福，1978）

在高压低温环境中变为蓝晶石，在低压高温条件下变为红柱石或矽线石，按相转变界限划分，如图7.11。该三种变体都是不含水矿物，同时形成石英，变成不含水岩石。

由图7.11可见，在<300℃条件下，高岭石+石英组合是稳定的，在高压（$>4.0\times10^8$Pa）、富Si或Al条件下还可能有叶腊石和蓝晶石存在。在温度大于300℃以上，高岭石和石英不共生，但可能出现高岭石+叶腊石或叶蜡石+石英组合。而升温到290—400℃以上时，高岭石、叶蜡石消失，只可能存在H_2O+蓝晶石+石英（高压条件）或H_2O+红柱石+石英（低压）组合，而在大于650℃的高温区只可能有矽线石+石英+H_2O（或有刚玉）组合。图7.11中的斜线标明在不同的地深增温率条件下进变质脱水反应和矿物相变发生的深度和温度关系。

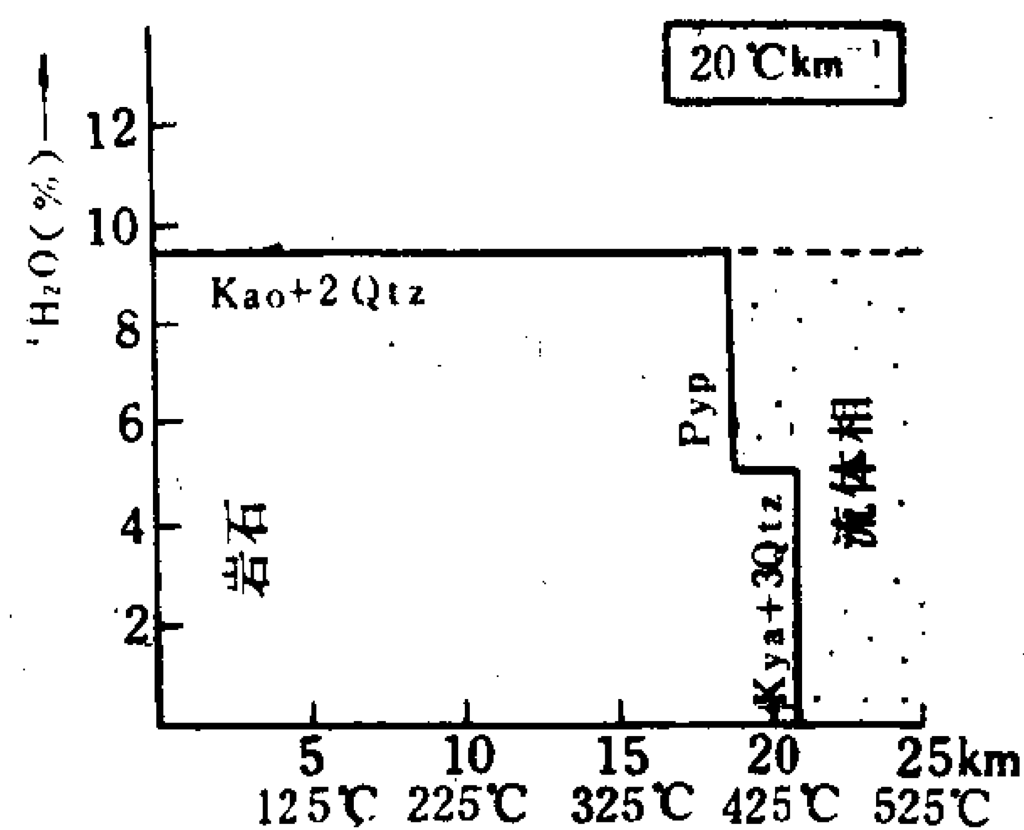


图 7.12　含有纯相高岭石+石英的铝土岩的释水曲线，地温梯度为 20℃km^{-1}[7.13]

费福还指出，在纯高岭石和石英体系中脱水反应是突变的，并存在较截然的条件界限。因此脱水作用也是不连续的脉动式的，如图7.12。

在自然界广泛分布的以硅铝质成分为主的泥质沉积物中含有大量次要成分，如绿泥石，水化黑云母和白云母，残余长石等。体系加入了K_2O、Na_2O、MgO、FeO、CaO等组分，在相应的温度压力条件下形成各自的相，在区域进变质过程中形成有规律的矿物组合。如图7.13。图中示出在四种地温梯度条件下，含复杂成分的泥质岩石在不同深度（温度）上平衡的推进和矿物组合的更替；总体上随变质作用的加深释水曲线呈多阶梯状：地

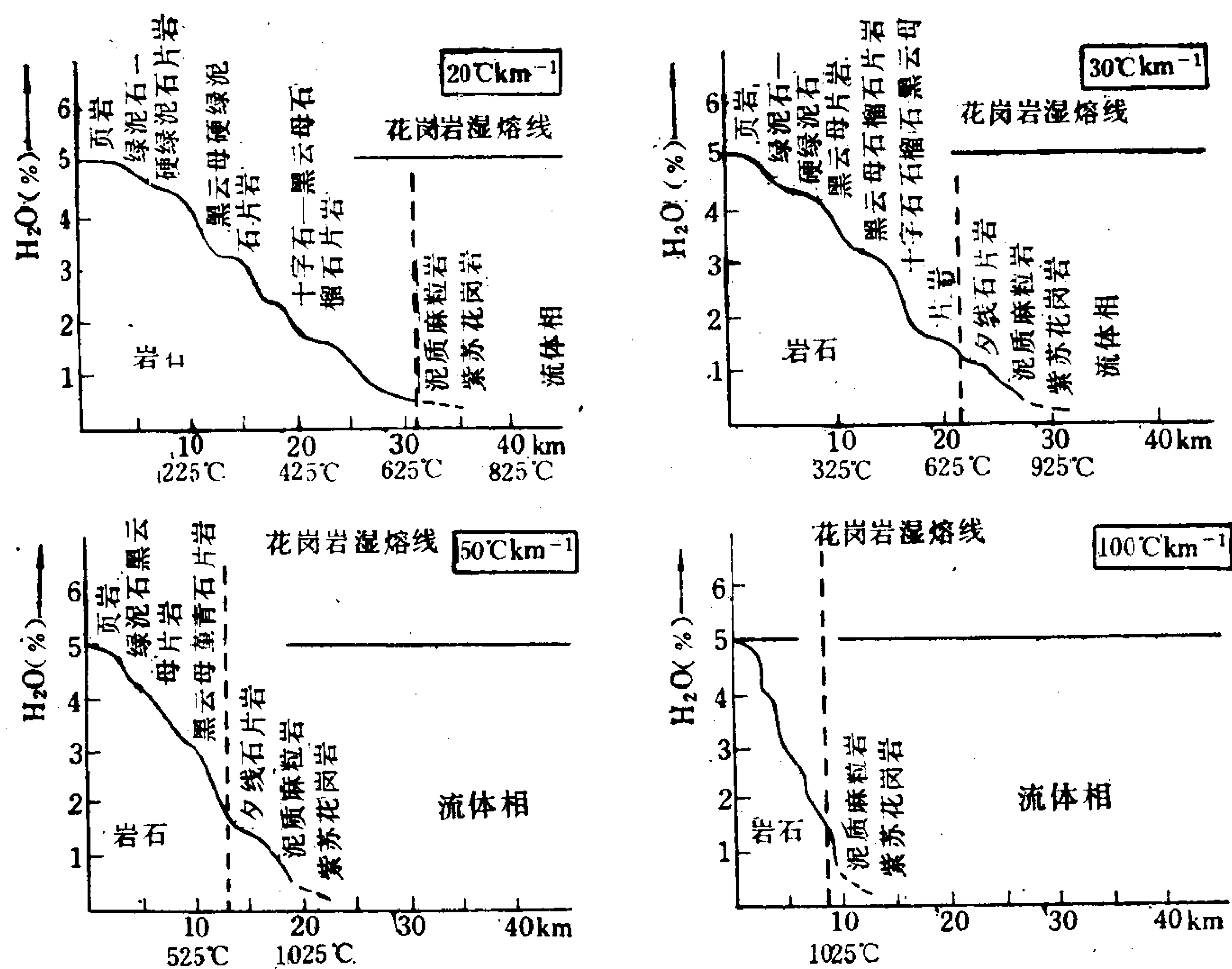


图 7.13 具有复杂成分的泥质岩石的变质释水曲线，方框中为地温梯度[7·13]

温梯度愈大，曲线愈陡。费福还指出，当矿物中存在固溶体成分时，释水曲线呈圆滑状。因此泥质岩石的总体释水曲线为一条连续的圆滑阶梯状曲线。由图可见，在不同的地温梯度区岩石的重熔深度是不同的，各变质相的出现深度和矿物组合均有区别。如在高地温梯度区在10km深度以内可能出现麻粒岩相和紫苏花岗岩；高级变质岩组合为堇青石和矽线石；而在低地温梯度区麻粒岩相只能出现于20—30km以下，高级变质相矿物组合为十字石、蓝晶石和石榴石。

因此，进变质释水程度随深度而提高。主要受温度控制，变质热液产生的深度在高地温梯度区为10km以内，低地温梯度区可延深达30km。

2．碳酸盐岩的变质作用及流体相的释放　碳酸盐类岩石变质作用中释放出CO_2，因此，一般深成水溶液相都含有CO_2。

在纯方解石大理岩中含有少量石英碎屑或燧石的情况下，在低级和中级变质作用中只发生重结晶作用，不能释放CO_2。根据热力学计算（见3.3.5节），当温度达到大约600—700℃（取决于压力）时，方解石同石英反应生成硅灰石释出CO_2：



$$CaCO_3 + SiO_2 \rightleftharpoons CaSiO_3 + CO_2 \qquad (7.17)$$

按（7.17）式1mol$CaCO_3$反应生成1molCO_2，结果可以生成大量CO_2；CO_2的释放是突变性发生的，如图7.14。在25℃，101325Pa时1molCO_2的体积为22.4l；如果释放的CO_2逃离体系，变质作用结果原岩石体积缩减33％。

但是从变质碳酸盐及其流体相中观察到，在较低温的变质中也能形成富CO_2流体。此现象需从杂质成分效应中得到解释。设方解石中含MgO，或为纯白云石，与石英反应形成透辉石并释放出CO_2：

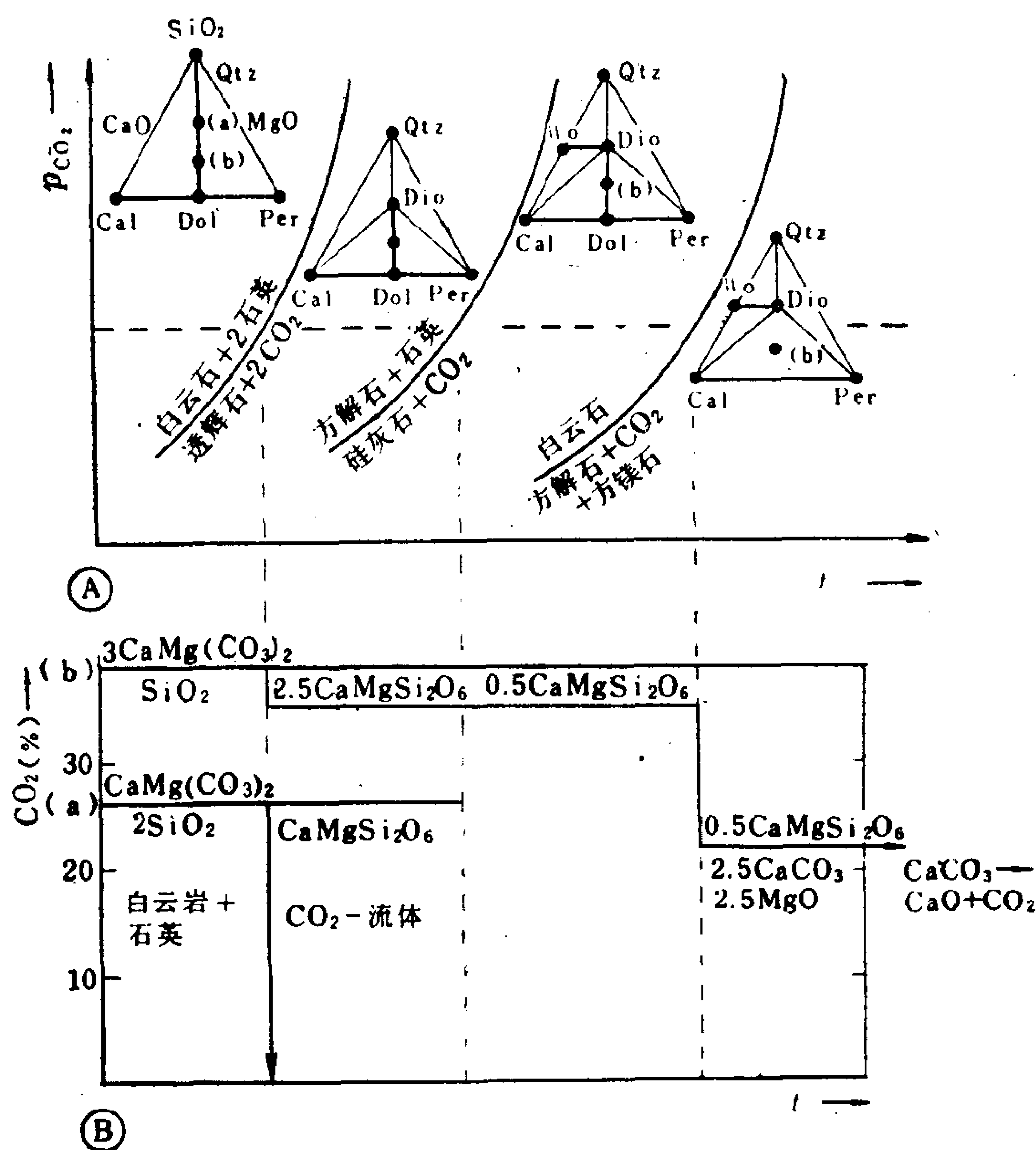
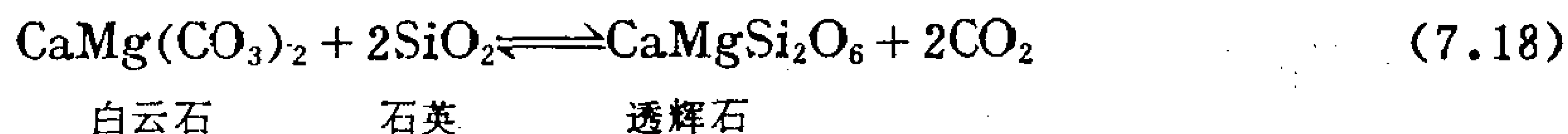


图 7.14 CaO-Mg-SiO_2-CO_2体系中流体相释放示意图[7·13]
(a)白云石:石英=1:2；(b)白云石:石英=3:1



$$CaMg(CO_3)_2 + 2SiO_2 \rightleftharpoons CaMgSi_2O_6 + 2CO_2 \qquad (7.18)$$

白云石　　　石英　　　透辉石

反应在比形成硅灰石较低的温度便可发生。如果CO_2逃离体系，体积缩减约39%。如果体系中石英不足，反应（7.18）的最终产物为白云石＋透辉石，形成的CO_2量有限。如果构成体系的原岩并非纯白云石，而是含MgO方解石，则MgO耗尽之后多余的$CaCO_3$仍可同SiO_2形成硅灰石（在稍高的温度），如图7.14(a)。

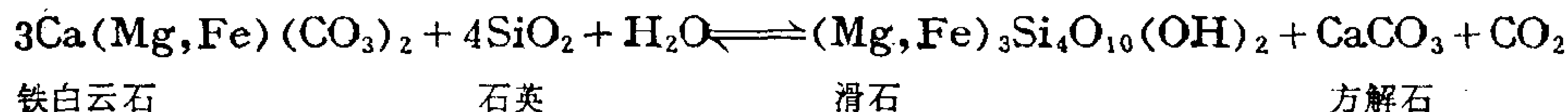
白云岩一般是成分复杂的固溶体，如含有铁白云石的白云岩与石英反应生成透辉石-钙铁辉石的单斜辉石系列，其反应温度比形成透辉石的温度更低些，并释出CO_2，如下式：



$$Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 + 2SiO_2 \rightleftharpoons Ca(Mg,Fe)Si_2O_6 + 2CO_2 \qquad (7.19)$$

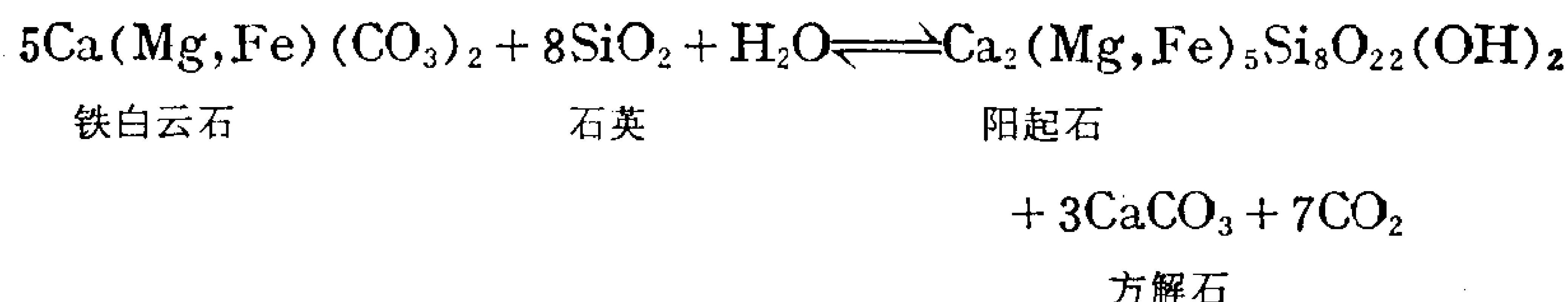
铁白云石　　　石英　　　透辉石-钙铁辉石

如果白云岩中含有粘土矿物或含水，反应结果将形成含水硅酸盐，并且进一步降低反应温度，如下式：



$$3Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 + 4SiO_2 + H_2O \rightleftharpoons (Mg,Fe)_3Si_4O_{10}(OH)_2 + CaCO_3 + CO_2$$

铁白云石　　　石英　　　滑石　　　方解石



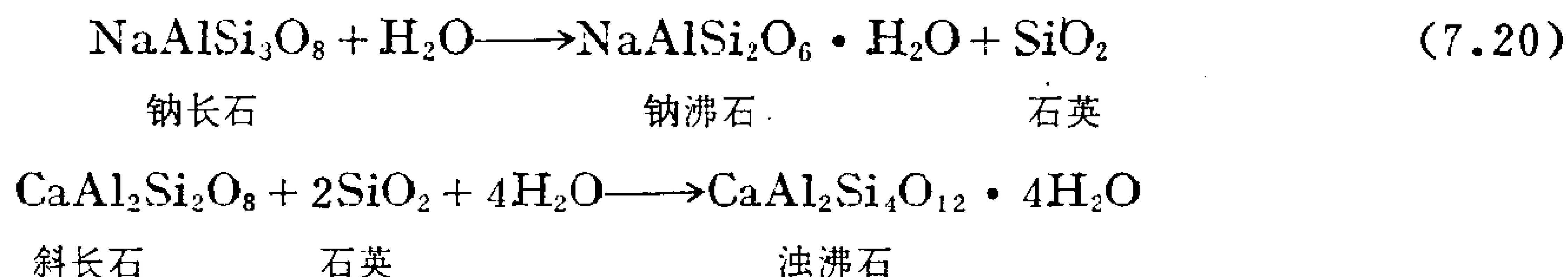
$$5Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 + 8SiO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 7CO_2$$

铁白云石　石英　阳起石　方解石

因此，碳酸盐岩石变质作用中形成的流体相是岩石成分、流体相的逃逸性质和温度的函数。成分复杂的含水体系有利于降低反应温度，促进 CO_2的释放。因此，在中浅变质带中阳起石和滑石是常见的变质矿物。透辉石则需要较高级（$T>400$℃）的变质环境，在区域变质和接触变质带中都可以出现；而硅灰石则只有在局部温度异常的接触变质带形成。

7.3.2 基性成分岩石的变质作用及流体相释放

1．沸石相的形成　玄武岩和辉长岩的主要矿物成分为斜长石及单斜辉石、普通辉石。此外还含有少量的橄榄石、尖晶石、钛铁矿等。在近地表条件下这些岩石倾向与大气圈及水圈取得平衡，并发生水化和氧化作用。在低温和地壳浅部形成沸石族矿物组合，斜长石被沸石族矿物代替。其反应如下：



$$NaAlSi_3O_8 + H_2O \longrightarrow NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O + SiO_2 \quad (7.20)$$

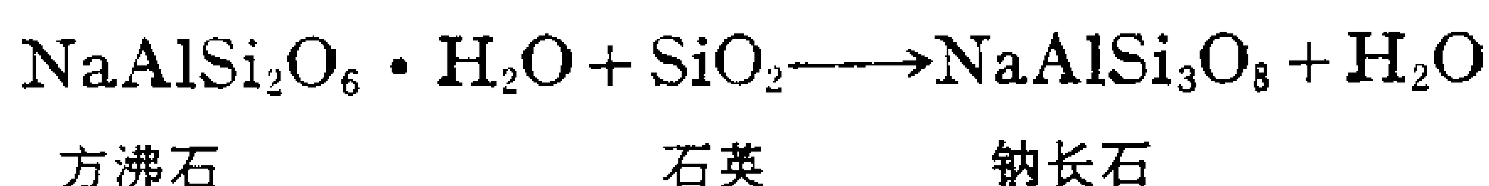
钠长石　钠沸石　石英

$$CaAl_2Si_2O_8 + 2SiO_2 + 4H_2O \longrightarrow CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O$$

斜长石　石英　浊沸石

同时，含 Fe、Mg的矿物—普通辉石等通过水化作用形成如绿泥石类矿物，而橄榄石则水化形成蛇纹石类。中基性火山岩是深部岩浆上侵进入地壳的主要作用方式，特别是海底火山岩的主要成分。这类岩石接近地表时发生水化、氧化及碳酸化作用加入了流体相成分，沸石类矿物含H_2O达8—20%，绿泥石类含水10%，因此变成了富含水和挥发分的岩石。

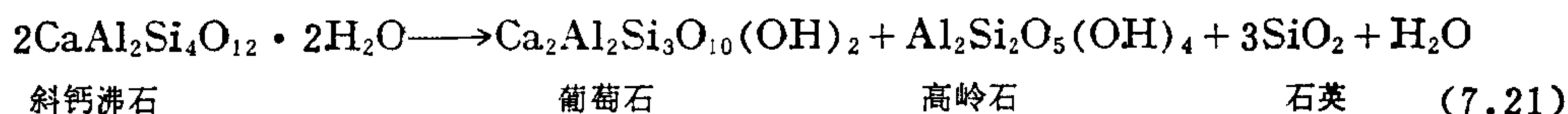
2．铁、镁质岩石进变质系列　沸石只在低温富H_2O条件下稳定。当温度升高，沸石相迅速被葡萄石-绿纤石组合所代替。下列反应为（7.20）的逆反应：



$$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O + SiO_2 \longrightarrow NaAlSi_3O_8 + H_2O$$

方沸石　石英　钠长石

钙沸石经过渐进脱水作用变为葡萄石：



$$2CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O \longrightarrow Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2 + Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 3SiO_2 + H_2O \quad (7.21)$$

斜钙沸石　葡萄石　高岭石　石英

铁镁质岩石的沸石相及葡萄石-绿纤石相新生矿物明显地缺乏组构和定向性特征被引证为“埋深变质”，其中岩石的主要受力是上覆地层的负荷压。然而，还有一种原因，可能是由于含有流体相的关系，在低温具有高孔隙度的岩石中，岩-水之间的相互搅合难以造成定向压力，而表现为在块状岩石中形成蚀变流体细脉。费福认为这种流体相压力较高，但其成分接近于纯水。

在区域进变质作用中铁镁质岩石进一步变到绿片岩相，该相构成现代活动带和老地层中很大的部分。绿片岩相的主要矿物组合为：绿泥石-钠长石-绿帘石-石英，通常含有方解石及阳起石（图7.15）。

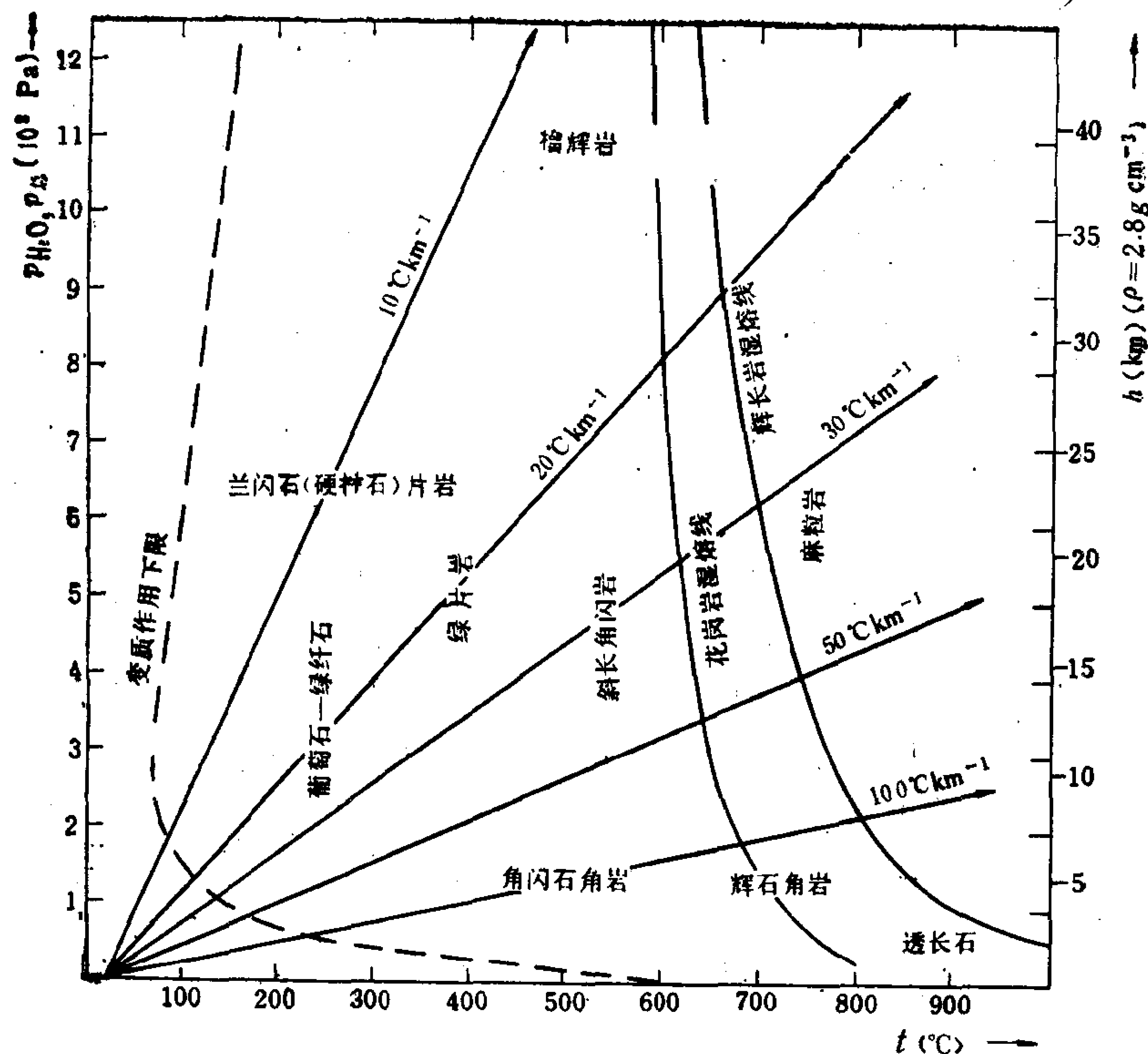


图 7.15 区域变质作用相带划分的 T-p-地温梯度图解

根据矿物稳定场的实验资料作图，斜线为地温梯度

（据 Zenand Thompson，1974，Fyfe，1978）

大约温度在450—650℃，压力为3000—8000×10^5Pa时变质作用进入角闪岩相。矿物组合特征为角闪石类交代阳起石、绿泥石及绿帘石。此外，由绿帘石同钠长石反应形成斜长石，在低钙体系中还可以形成石榴石。斜长石-普通角闪石-石榴石组合的斜长角闪岩可以代表较高压（>4000×10^5Pa）条件的变质相。

如此，由绿片岩相一绿帘角闪岩相-斜长石石榴石角闪岩相的变化系列，本质上属于脱水化过程，流体相的释出基本上是连续的。斜长角闪岩中的水含于普通角闪石和黑云母中，普通角闪石在岩石中含量达50%，其中含水为2%，因此，全岩含H_2O为～1%。

角闪岩相再经过高一级的区域变质作用进入麻粒岩相。角闪石、黑云母经过高温脱水作用变为辉石，白云母相变为无水的石榴石，形成石榴石—斜长石—辉石组合，称为辉石麻粒岩相。

由于矿物固溶体造成的体系化学成分的复杂化，以及局部含水因素，高温角闪岩相脱水作用是分级进行的，如图7.16示；同时经常出现部分熔融现象。实验证明，水与SiO_2具有很强的亲合力。一般在未达到完全脱水之前已经发生局部熔融，形成富Si、K以及H_2O等挥发分的流体相，其温度大约在650—750℃，视岩石酸性程度而异。在富含黑云母的原岩中可以形成蒸气相。分离出来的流体因比重小而上侵，在浅深部位造成混合岩化或花岗岩化。因此，部分熔融混合岩化作用也是深源流体相分离的机制之一。

3．镁铁质岩石释水曲线　如图7.16在低地温梯度带发生的变质系列为沸石相一葡萄

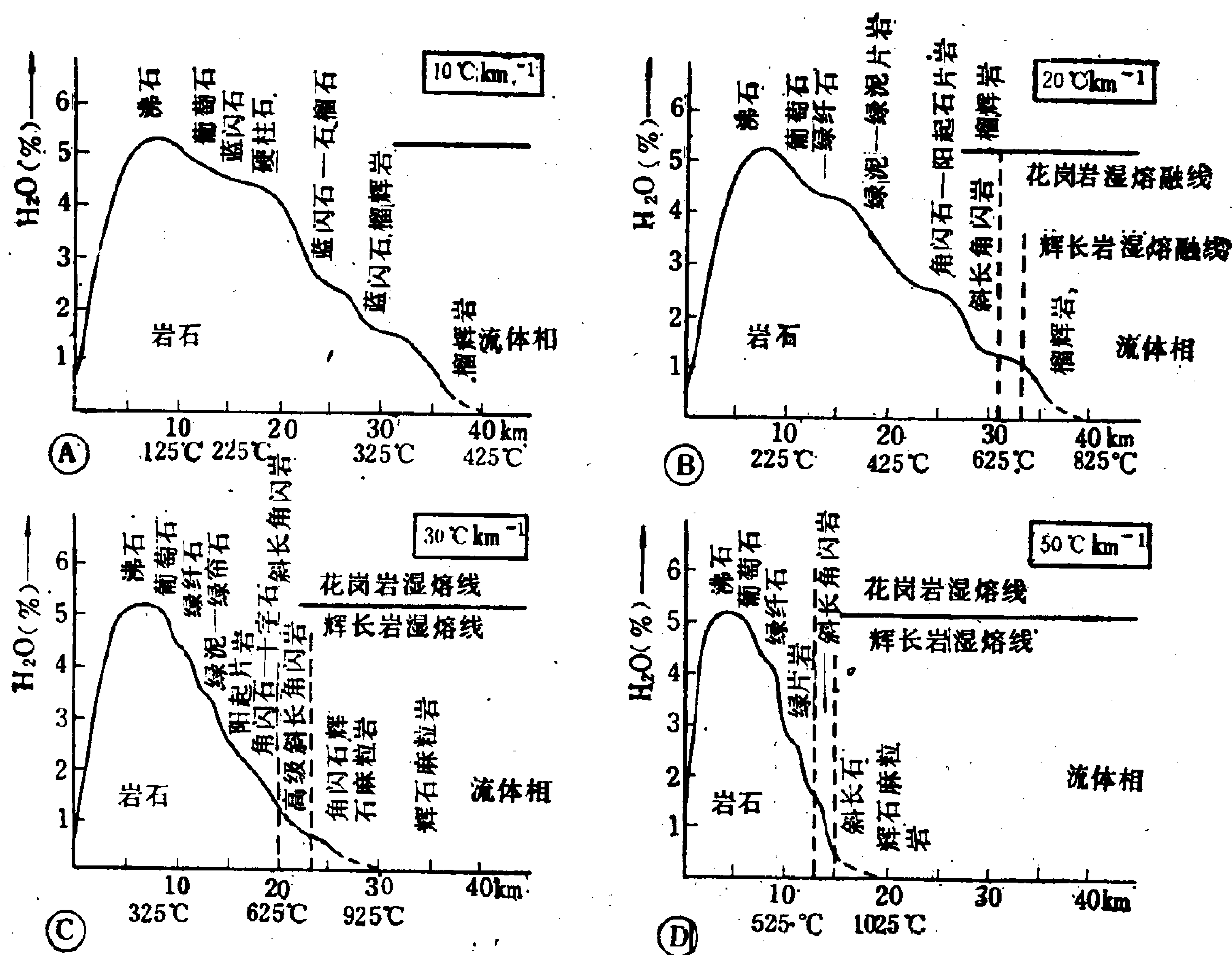


图 7.16 按不同的地温梯度区分布的铁镁质岩石的进变质相组合，及流体相释放曲线
（假设玄武质岩石初期曾被水化至沸石相）[7-13]

石绿纤石相-蓝闪石片岩-榴辉岩相。此系列中由富水相变到无水相由压力增高引起，而温度变化仅在300—400℃之间。其中榴辉岩相已属非地壳环境。角闪岩相或蓝闪石片岩相到榴辉岩相的转变在大洋板块消减带有特别重要的意义，在消减作用中释出大量的水。因此，低地温梯度的区域变质作用系列发生在强地质构造带。

地温梯度为20—50℃km^{-1}划为“正常”区域变质作用系列，其特征变质相为绿片岩相，角闪岩相和麻粒岩相。该系列指示“缓慢”构造带和正常热流区。温度压力同时大幅度增长，形成较连续的释水曲线。此变质系列中部分熔融作用发育，部分熔融形成花岗岩成分的岩浆，其中含过量的放射性成分，降低区域热流值，称为热缓冲剂作用。

费福指出，由于像玄武岩这样的成分复杂的岩石矿物中广泛发育固溶体现象，其释水作用是比较连续地发生的。在进变质作用中形成频繁的矿物组合的更替和固溶体成分的连续变化。作为不同地温梯度函数的释水曲线示于图7.16。图中曲线是根据岩石总体成分及总含水量编制的；岩石成分的微小的变化，使在不同温度条件下同一化学反应可能产生两种岩石。因此，除温度和压力之外岩石的总体化学成分也构成水释放曲线的影响因素。由图7.16可见，地温梯度愈大水释放量愈大，并愈接近地壳的浅部发生。在低地温梯度区含水相岩石可延深达地深30km。

综上所述，区域变质可以看成是风化作用的逆过程，其结果使表生的富水岩石变为贫水的变质岩；直至最终经超变质作用变为具岩浆岩成分和结构的混合岩或花岗岩，甚至一部分物质返回到地幔范围中去。这是地球物质迁移的一次深循环。这里应特别强调水的作

用，任何变质反应都有水参加，并受a_{H_2O}控制，后者又是温度、压力的函数，在高温条件下水的活度降低，表现为与岩石的分离，而在低温下水的活度增高，提高水-岩的亲合力。水岩的结合和分离是变质化学反应的关键。加之水在地壳中其它多方面的地球化学“功能”，使它成为地球物质迁移转化中一种非同寻常的作用因素。

7.4 高温水-岩开放体系地球化学：交代作用

热液交代作用包括围岩蚀变、岩浆自变质、他变质、岩石的退变质作用，以及脉动成矿作用的后期叠加和交代。以水为主携带大量可溶物质的流体相流入围岩体系，与之处于明显的不平衡状态。水、岩之间发生化学反应形成新的矿物组合，并随环境条件的变化其矿物组合有规律的更替。热液交代现象是地壳中广泛发育的地球化学作用，作用的性质和成因与热液的成分、物理化学条件，原岩性质有关。通常研究中原岩和交代产物是可以观测到的，根据反应的热力学计算便可以估计热液的成分和作用环境条件。因此研究交代作用有重要意义。

热液交代与区域变质热液作用从化学实质上看并无根本的区别，但由于热液来源性质的差别，在作用的动力学结构上是不相同的。如区域变质热液产生于围岩，水:岩比例小，其成分性质基本上与围岩平衡，作用连续缓慢，决定了变质热液反应组合大范围内的稳定性和过程的平衡性。因此变质热液作用近似封闭体系。而沿构造裂隙发育的交代作用，流体相属外来带入，其成分性质与围岩不平衡；因此，多数交代反应强裂而迅速，同时水:岩比例大，反应沿局部进行，造成作用条件和成分在空间和时间上的递变演化的特征，因此为开放体系。

7.4.1 柯尔仁斯基交代原理和矽卡岩化作用

1．局域平衡理论与组分的活动性　通过对矿脉的结构、矿物组合和液包体的成分研究，证明热液流体的性质在短期内是有变化的。交代反应和多期穿插现象使某些学者认为交代作用是不平衡过程，因此热力学原理及相律的应用受到限制。柯尔仁斯基（1959）最早提出“局域平衡”的理论。后期大量研究和观察证明，在一个小的范围内达到局部平衡态，其特点是平衡“相容”相共存。汤姆逊（1959）提出，如果固体与流体相之间的反应速率比物质通过流动或扩散迁移速率快的话，局部的平衡是可能的。因此，虽然在总体、大范围内可能是不平衡的，而在局部范围暂时达到平衡是热液交代作用的突出特点。局域平衡理论扩大了相律的应用范围，把热液蚀变和各种交代作用也纳入热力学理论应用的范围。

柯尔仁斯基提出，在交代过程中随着物理化学条件的变化，有些组分很快地溶解和扩散，因此在孔隙溶液和渗透溶液（相当于外界环境）中的浓度将会迅速地趋向均匀，而且它们在交代岩石矿物中的浓度（化学位）取决于其在溶液中的浓度。这样，在交代过程中为了消除组分在矿物和外来溶液之间存在的浓度梯度（化学位差），就会发生其中一部分组分向岩石（体系）的带入和另一部分组分自岩石带出。这样的组分称为活性组分。

另一类组分为惰性组分，其扩散和反应速率极慢，它们在孔隙溶液和渗透溶液间存在的浓度梯度在给定条件下不能消除，因此不发生带出和带入，惰性组分在岩石中的质量在交代前后保持不变。

在实际工作中可以根据矿物的交代关系和成分变化来判断组分性质和活动顺序。例如长石的绢云母化过程中H^+是带入组分，K被带出，都属于活性组分。Al仍留在交代岩石中形成绢云母，所以Al是惰性组分。柯尔仁斯基研究了各种交代作用，并确定了不同条件下组分活动性递减的顺序：在高中温条件下为：H_2O、CO_2、S、K_2O、Na_2O、O_2、MgO、Fe、CaO、SiO_2、P_2O_5、Al_2O_3、TiO_2。低温条件下：H_2O、CO_2、S、K_2O、Na_2O、O_2、Cu、SiO_2、CaO、MgO、Fe、P_2O_5、Al_2O_3、TiO_2。

在各种条件下H_2O和CO_2及其它挥发分都是最活动的组分，其次是碱金属，而Al_2O_3、TiO_2则经常都属惰性组分。外界条件改变使元素在活动顺序中的先后位置有所改变。例如高温交代过程中MgO、Fe比CaO活动；而低温交代过程中则相反；在石灰岩中发生交代作用时，往往CaO比MgO惰性，但在白云岩中则相反。交代作用的强度可以强烈地改变元素的活动性。作用增强能使更多的元素由惰性转变为活性，所以组分的活动性都是相对的。

2．矽卡岩形成的化学机理　两种岩石的接触带中，除了温度增高的作用外，气液的活动，引起了相互接触岩石之间以及它们和溶液之间的交代反应，称为接触交代作用。柯尔仁斯基关于矽卡岩形成的学说是以下列事实为根据的：

（1）矽卡岩（指钙矽卡岩）不仅交代灰岩（外矽卡岩），而且同时也交代岩浆岩（内矽卡岩）；（2）矽卡岩均形成于接触带附近，不超过热变质作用圈；（3）在岩浆岩与灰岩接触带上，只有在有利于溶液活动的地段才生成矽卡岩；（4）根据对交代岩石与原始岩石化学成分的分析、计算和对比，证明形成矽卡岩的主要组分CaO、SiO_2、Al_2O_3在交代前后总量没有明显变化，即不存在大量的带入和带出。

柯尔仁斯基以苏联都林铜矿区矽卡岩为例，详细说明了双交代矽卡岩形成的化学机理。都林矿区中，石英闪长岩与石灰岩接触，自内接触带向外接触带形成了下列钙矽卡岩分带：

0带——石英闪长岩（未变质）由石英、斜长石、普通角闪石、黑云母及少量正长石、磷灰石、榍石和磁铁矿组成。

Ⅰ带——矽卡岩旁蚀变闪长岩。由更长石、石英、透辉石、少量榍石、磷灰石组成。

Ⅱ带——透辉石、斜长石矽卡岩（含少量榍石和磷灰石）。

Ⅲ带——透辉石、石榴石矽卡岩（透辉石、钙铝榴石，少量榍石、磷灰石）。

Ⅳ带——石榴石矽卡岩（由接近钙铁榴石成分的石榴石单矿物组成）。

Ⅴ带——次透辉石矽卡岩。

Ⅵ带——大理岩化石灰岩。

根据以上各带中矿物之间共生和先后交代关系，可以排列出全部组分的活动顺序为：H_2O、CO_2、K_2O、Na_2O、O_2、MgO、Fe、CaO、SiO_2、P_2O_5、Al_2O_3、TiO_2。CaO以前均为活性组分，它们在孔隙溶液中的浓度或化学位完全取决于上升热液。CaO以后均属惰性组分，只在交代岩石范围内发生移动；其中P_2O_5、TiO_2为独立组分，形成各内带都有的附属矿物磷灰石和榍石，对其它矿物不发生影响。因此在活性组分取得平衡及温度固定的条件下，交代岩石各带内共生矿物的数目及成分，完全取决于CaO、SiO_2和Al_2O_3三种组分的相互比例。由矿物共生图解（图7.17）可以看出，每带内共生矿物数目不超过三个（附属矿物不计）。在接触带内自Ⅰ到Ⅳ带，逐渐减少到单矿物岩。矽卡岩化过程中元素迁移的化学机理可用下面示意图表示之(图7.17，18)。

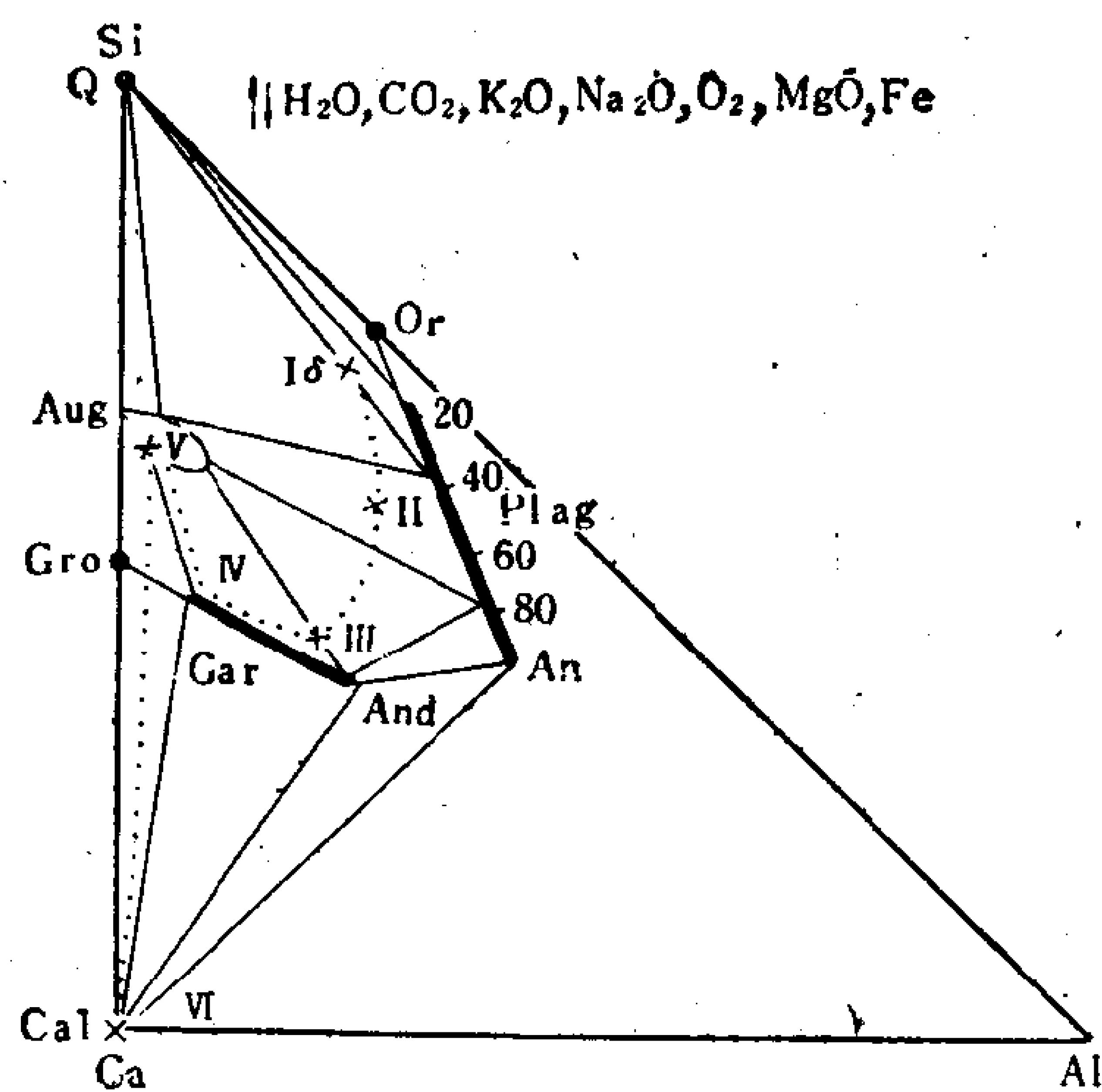


图 7.17 都林铜矿矽卡岩带成分—共生图解

（据Д. С. Коржинский, 1955）

Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ……和Ⅵ表示石英闪长岩（δ）和石灰岩之间的各交代带

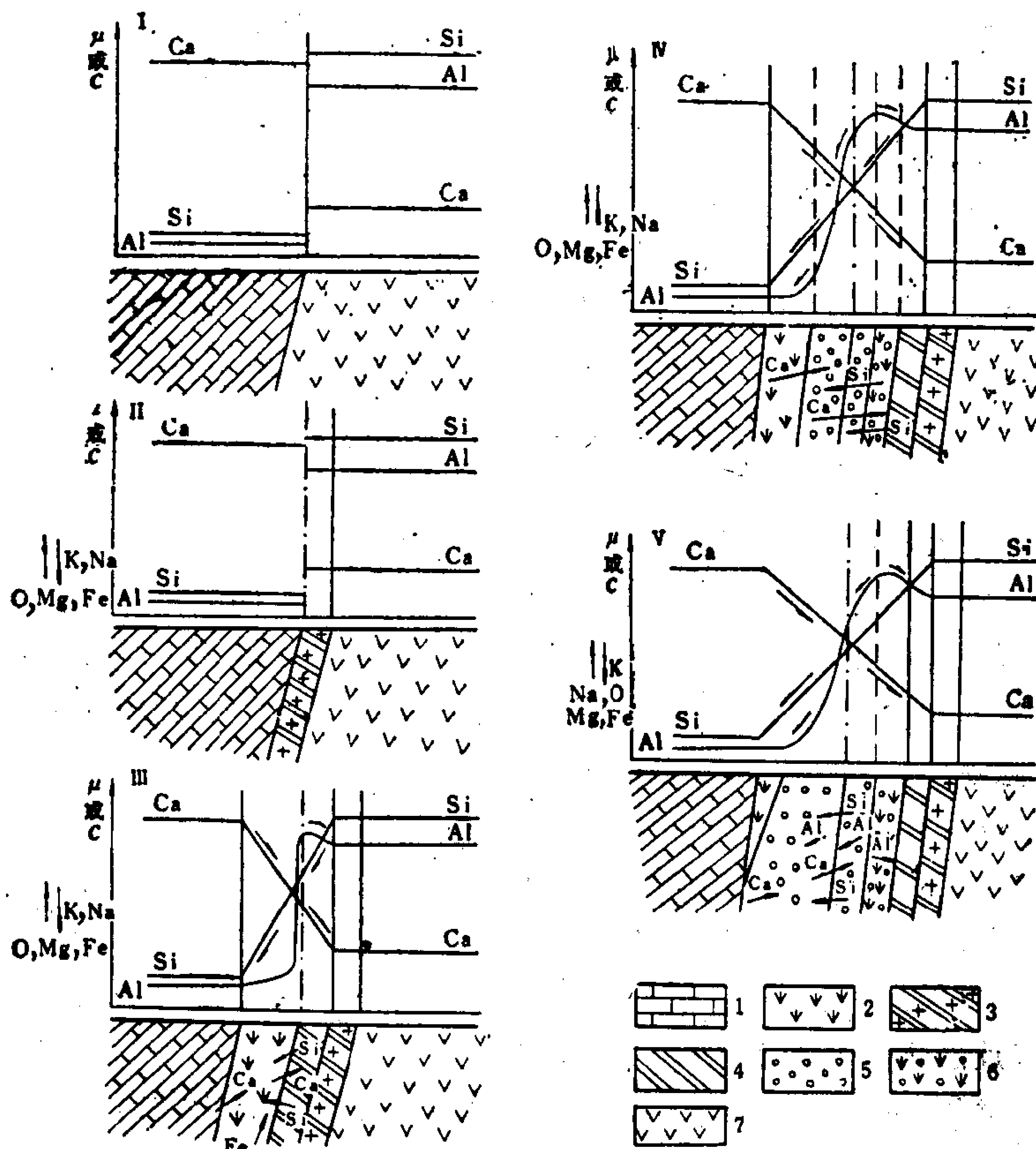


图 7.18 双交代钙矽卡岩形成的化学机理示意图

1—石灰岩；2—辉石矽卡岩；3—矽卡岩旁蚀变闪长岩；4—透辉石—斜长石矽卡岩；5—石榴子石 矽卡岩；6—辉石—石榴子石矽卡岩；7—石英闪长岩

（据В. А. Жариков, 1959, 有所修改）

（1）当岩浆期后热液作用于石英闪长岩时，K、Na、O_2、Mg、Fe等首先转变为活性组分。其表现为：磁铁矿被溶解，角闪石和黑云母被透辉石交代，正长石被斜长石交代，结果形成矽卡岩旁蚀变石英闪长岩。这时，因石灰岩未含杂质只发生大理岩化（图7.18Ⅱ）。

（2）随着溶液的继续作用，Ca、Si和Al因在两种岩石孔隙溶液中存在化学位或浓度差异而发生相对的扩散。在内接触带中，由于Ca的带入和部分Si的迁出，石英变得不稳定而消失，由于Al_2O_3的活动性较Si小，这时迁出少，因而使内接触带相对富于Al和Ca（比较图7.18中Ⅰδ与Ⅱ），导致了透辉石-斜长石矽卡岩带的形成。而在外接触带中，主要由于Si的带入（Al带入很少），大理岩则被次透辉石矽卡岩交代（图7.18Ⅲ）。

（3）当内接触带中继续带入Ca，进一步大量带出Si，在靠近原始接触面附近透辉石-石榴子石矽卡岩带开始代替了透辉石-斜长石带。继而，就在岩石原始接触的界面上，石榴子石矽卡岩又交代透辉石-石榴子石矽卡岩而形成单矿物带。此时，在外接触带中，因Si和Al的进一步带入，次透辉石矽卡岩变得不稳定，也为石榴子石矽卡岩所交代（图7.18Ⅳ）。外接触带石榴子石矽卡岩与内接触带的不同，前者接近钙铁榴石的成分，而后者接近钙铝榴石。

（4）最后，随着内接触带中Si的迁出，继续发生去硅作用，同时由于Al的带出以及Ca的带入，单矿物石榴子石矽卡岩带得到最充分的发展，它在内接触带中的宽度不断扩大，而在外接触带中几乎完全代替了次透辉石（图7.18Ⅴ）。

应用柯尔仁斯基学说研究我国的一些矽卡岩矿床时，通过组分带入和迁出的平衡计算发现，对于形成非常发育的外矽卡岩仅靠受交代影响的那部分岩浆岩来提供Si和Al是不够的，岩浆期后热液还带来部分Si和Al。

赵斌、李统锦等（1978）通过实验研究了矽卡岩的形成条件。选用闪长岩、石英闪长岩、花岗闪长岩分别与灰岩、白云质灰岩、泥灰岩以及白云岩接触进行交代实验。实验条件是：$p=10^8$Pa，$t=500-700$℃，介质为NaCl(1mol)溶液。实验结果表明，上述几种岩浆岩与嘉陵江灰岩和栖霞灰岩接触时，可以通过交代形成大量钙铁榴石、钙铁辉石、透辉石或次透辉石、透闪石和钠长石。温度愈高，生成的石榴子石量愈多。温度低于600℃时，形成以透闪石为主的矽卡岩。透辉石似乎在介于钙铁榴石和透闪石的生成温度之间最为发育。对于不纯的灰岩和白云岩，则首先形成富铁钠闪石、辉石、透闪石、其次为钙铁榴石，并常伴有磁铁矿、方钠石、绿泥石和霓石，偶见橄榄石。

此外，他们还进行了以Ca、Fe的卤化物溶液（NaCl存在）和碱性溶液（Na_2CO_3）于$t=600$℃、$p=10^8$Pa下作用于铝硅酸盐岩石（凝灰岩等），结果也获到了矽卡岩的矿物组合。据此认为在砂岩、角岩、火山岩以及变质岩中发育的某些矽卡岩可能同与实验中类似的溶液的交代作用有关。

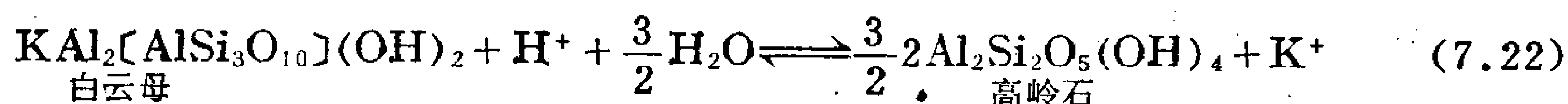
7.4.2 交代反应类型及控制条件

1．交代反应类型　广义地讲由于流体相与固体岩石不平衡而发生的化学反应都属于交代作用。地质上已描述的交代作用不下几十种。每种作用除反映特定的物质成分变化以外，均受一定的物理化学条件控制，反映一定的地质环境，因此有成因意义。常见交代反应按其化学机制可分为以下主要类型：

1）离子交换反应　包括阳离子之间或阴离子之间的相互交代，如斜长石的钾长石

化、钾长石的钠长石化、角闪石霓石化、白云母的锂云母化、方解石的萤石化白云石化等。反应多数情况是可逆的，反应进行的方向受体系中离子活度的控制。当体系中某一离子的活度超过在一定温度下与固相平衡需要的水平就会发生离子之间的置换反应，如：$KAlSi_3O_8+Na^+ \rightleftharpoons NaAlSi_3O_8+K^+$。离子的活度除受体系离子浓度影响外还受温度的影响。

2）脱水和水解反应　这是同一种反应的两个方向。H_2O 和H^+是水-岩体系中的大量组分，对体系中的化学反应有控制作用。水溶液中H_2O的活度受温度控制。在高温条件下水的活度较低，在阳离子交换反应（碱交代）中水不参加反应，同时含水矿物还将发生脱水作用，如下式反应升温时向左进行：

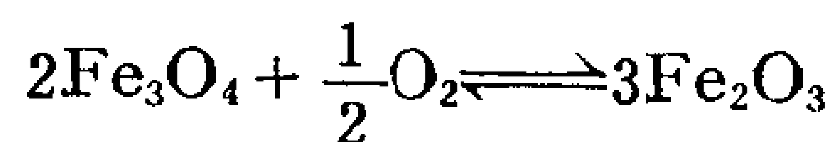


$$\underset{\text{白云母}}{KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2}+H^++\frac{3}{2}H_2O \rightleftharpoons \frac{3}{2}\underset{\text{高岭石}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4}+K^+ \quad (7.22)$$

而在中、低温条件下水的活度迅速增高，强烈与阴离子结合形成水化物，发生：$H^+\to K^+$，Na^+……，或$OH^-\to O^-$的反应，称为水解反应，也叫加氢反应。反应进行的方式和形成的化合物种类决定于水溶液的酸碱性，即$[H^+]$及$[OH^-]$相对浓度，如长石的绢云母化等。因此这类反应进行的方向，主要由受温度制约的H_2O的活度控制。粗略地讲，高温发生脱水反应，中、低温条件发生水解和水化作用。

硅化作用也是一种水解反应。硅化作用有两种产状：由水解反应析出独立的硅酸如（7.31）；另一种是溶解的$Si(OH)_4$因降温或减压而沉淀析出。

3）氧化和还原反应　在高f_{O_2}条件下的化学反应形成元素的高氧化态化合物，如磁铁矿的赤铁矿化：



$$2Fe_3O_4+\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons 3Fe_2O_3$$

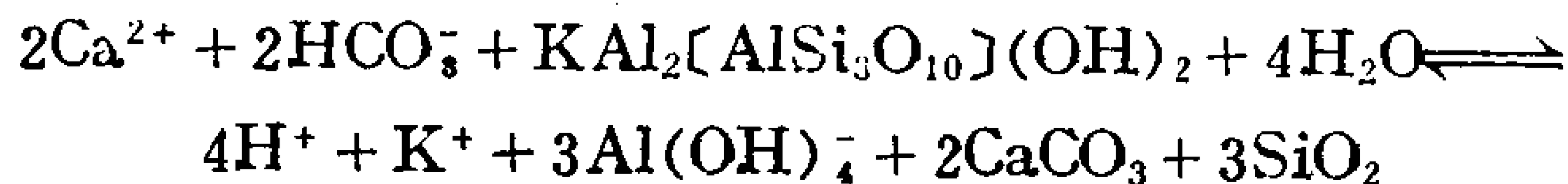
这一反应也是可逆的，反应进行的方向主要受体系的氧逸度控制。氧化蚀变作用常发生在地壳浅部或开放裂隙中如赤铁矿化（红化），重晶石化、石膏化、明矾石化等。热液活动的还原剂是CO、CH_4、H_2、Fe^{2+}等。

4）碳酸盐化和脱碳酸化反应　CO_2是热液体系中常见的有控制作用的活性组分；CO_2的活度强烈受温度和压力控制，基本反应为：



$$CO_2+H_2O \rightleftharpoons H^++HCO_3^-$$

高温条件下 CO_2活度低，参加化学反应能力弱，因此升高温度发生脱碳酸盐化反应如：



$$2Ca^{2+}+2HCO_3^-+KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2+4H_2O \rightleftharpoons$$
$$4H^++K^++3Al(OH)_4^-+2CaCO_3+3SiO_2$$

而低温条件下CO_2活度提高，反应能力增强，生成$CaCO_3$的沉淀或发生碳酸盐化。如中、低温热液矿床中常见的铁、锰碳酸盐化作用。CO_2的反应行为与H_2O有差别的是，CO_2的活度强烈受体系压力的控制。在高温条件下如同时为高压体系也能形成碳酸盐化。

根据以上几种基本类型外推还可以有硫化反应，如黄铁矿化；氟化反应，如萤石化；硼酸化反应，如电气石化，硼镁铁矿化等。指示了体系中某种阴离子活度的增高引起的交代现象。

许多蚀变作用中同时进行两类反应，如黄铁矿的褐铁矿化：



$$4FeS_2+15O_2+14H_2O \rightleftharpoons 4Fe(OH)_3+8H_2SO_4$$

作用中氧化反应和水解反应同时发生。在交代反应中由于离子的置换，使矿物晶格中离子结构重新排列形成更稳定的排布，于是同时发生矿物种属和结构的改变。这种改变通常在固相状态中进行结构的改造，同时矿物体积也发生了变化，如长石的绢云母化后晶格中每3个（Al，Si)-O四面体中的一个氧被OH替代，同时原来的$\frac{2}{3}$的Al由四次配位变成六次配位，六次配位的Al形成八面体结构排列成层，因此形成层状构造的绢云母。

在高温复杂成分的流体相作用下岩石发生多种矿物多种化学类型的综合反应，导致一组矿物组合交代另一组矿物组合的强烈的交代改造作用，如矽卡岩化，云英岩化，黄铁绢英岩化，青盘岩化等。这种具一定组合的矿物交代作用在许多类似的矿化中重复出现反映了相近似的地质环境。

图 7.19 钾长石绢云母化和绢云母高岭石化反应相图
（据Hemley, J. J., 1964）

2．交代反应平衡的条件分析　近年来热力学理论计算的广泛应用以及高温高压实验资料的积累对多数常见交代反应的平衡条件编制了相图。这种相图针对特定反应以主要控制因素为变量，说明反应进行的方向和条件，及各蚀变矿物的稳定场。实际工作中根据研究对象中所观察到的交代关系，可方便地用理论相图推测作用的物理化学条件。以钾长石蚀变为绢云母及进一步变成高岭石的反应系列为例，方程式为：

$$\frac{3}{2}\underset{\text{Kf}}{KAlSi_3O_8}+H^+ \rightleftharpoons \frac{1}{2}\underset{\text{Ser}}{KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2}+\underset{\text{Q}}{3SiO_2}+K^+ \tag{7.23}$$

$$\underset{\text{Ser}}{KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2}+H^+ +\frac{3}{2}H_2O \rightleftharpoons \frac{3}{2}\underset{\text{Kao}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4}+K^+ \tag{7.24}$$

图7.19为赫姆利应用热力学计算和实验测定的蚀变反应相图，$p=32144.4$Pa。由反应方程可知该蚀变作用主要受a_{H_2O}及a_{K^+}，a_{H^+}的制约，总体上看受T、pH和$[K^+]$控制。赫姆利应用T和n_{KCl}/n_{HCl}为座标编制相图。由图可见，体系中当n_{K^+}降低n_{H^+}增高时两个反应均向右进行，即向水解方向进行。而温度增高则反应向左进行，即发生脱水反应。如果两个因素平行变化，即温度降低，n_{K^+}/n_{H^+}下降，则钾长石的绢云母化及绢云母的高岭石化进行迅速而彻底。如果通过包裹体测温或其它方法测得蚀变带温度，则可由相图推测热液体系的n_{K^+}/n_{H^+}值。

由图7.19可见，当$t>350-355$℃时，绢云母或高岭石分解为叶腊石及一水铝石，反应为：

$$\underset{\text{绢云母(Ser)}}{KAl_2[AlSiO_{10}](OH)_2}+H^+ \rightleftharpoons \frac{3}{4}\underset{\text{叶蜡石(Pyp)}}{Al_2Si_4O_{10}(OH)_2}+\frac{3}{4}\underset{\text{一水铝石}}{Al_2O_3\cdot H_2O}+H_2O+K^+ \tag{7.25}$$

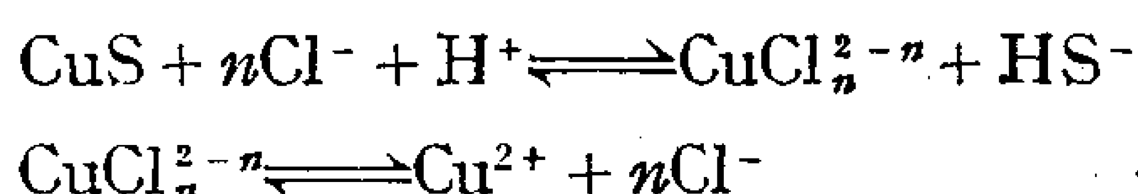
$$\underset{\text{高岭石(Kao)}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\underset{\text{叶蜡石(Pyp)}}{Al_2Si_4O_{10}(OH)_2}+\frac{1}{2}\underset{\text{一水铝石}}{Al_2O_3\cdot H_2O}+H_2O \tag{7.26}$$

上二反应的实质是温度升高H_2O的活度下降，结合在高岭石及绢云母中的OH^-脱离晶格成为自由水被释放或形成结晶水与Al_2O_3分子弱结合，生成的叶蜡石中含有更少的结构

水。因此，根据蚀变产物高岭石或叶蜡石可以推断蚀变作用的温度。

综上所述，相图解析法有助于更深入确切地认识蚀变和成矿作用的物理化学条件和蚀变反应前后体系性质演化的方向。实际工作中只需通过野外观察或薄片研究确认某一蚀变反应的存在（在该带或阶段中有代表性的反应）便可以根据相图资料研究其发生的条件。对于那些还没有实验相图或计算结果的反应也可以根据薄片观察到的交代作用列出反应方程，配平方程便可以确定蚀变作用影响因素，部分恢复作用的流体相，定性或半定量地讨论蚀变作用发生的物理化学条件。

3．蚀变作用与矿化的关系　斑岩型矿床铜矿化与石英绢云母化带紧密相关，符合一般规律。据冶金地质研究所（1984）研究认为斑岩型铜矿成矿作用中铜主要以氯络离子 $CuCl_n^{2-n}$ 形式迁移：

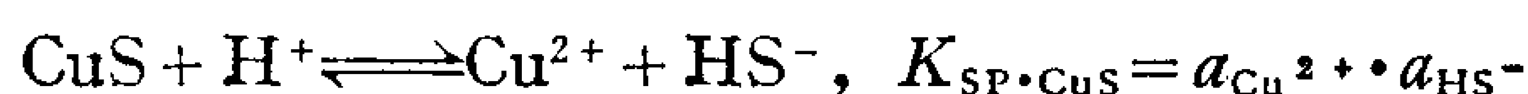


$$CuS + nCl^- + H^+ \rightleftharpoons CuCl_n^{2-n} + HS^-$$

$$CuCl_n^{2-n} \rightleftharpoons Cu^{2+} + nCl^-$$

不稳定常数：
$$K_{CuCl_n^{2-}} = \frac{a_{Cu^{2+}} \cdot (a_{Cl^-})^n}{a_{CuCl_n^{2-n}}} \tag{7.27}$$

同时：
$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-，\quad K_{H_2S} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HS^-}}{a_{H_2S}}；$$



$$CuS + H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + HS^-，\quad K_{SP \cdot CuS} = a_{Cu^{2+}} \cdot a_{HS^-}$$

所以有：
$$a_{CuCl_n^{2-n}} = \frac{K_{SP \cdot CuS} \cdot (a_{Cl^-})^n \cdot a_{H^+}}{K_{CuCl_n^{2-n}} \cdot K_{H_2S} \cdot a_{H_2S}} \tag{7.28}$$

由上式可见，成矿溶液中 $a_{CuCl_n^{2-n}}$ 受pH、a_{H_2S} 及诸平衡常数的控制，而后者都是温度的函数。实际有主要影响的变量为pH及温度。在围岩绢云母化阶段，由于水解作用溶液酸度降低，pH升高，促使Cu络合物分解，同时成矿的降温过程及碱性增强，K_{H_2S} 增高，提高了 HS^- 在溶液中的活度都能促使Cu的硫化物沉淀析出。因此，石英绢云母化是导致硫化物沉淀的直接控制反应。

7.5　热液成矿作用地球化学

热液活动对地壳中元素的富集成矿有最重要的意义，热液富集机制包含在多种不同成因和不同地质环境的成矿作用中。热液成矿作用地球化学研究的任务应解决以下三个问题：成矿物质的来源，在热液体系中迁移和搬运的机制，以及成矿元素沉淀富集的条件。这三个问题也包括热液迁移作用的三个阶段，即元素活化、迁移和沉淀。对成矿作用来讲在三个阶段中都可能发生元素的富集作用，最终形成有利用价值的矿产。

7.5.1　成矿物质的来源

成矿物质包括成矿元素、运矿组分一络合剂和水，和控矿元素一如 SiO_2、Ca、Fe等。成矿作用地球化学研究证明，热液作用中的水和金属元素往往有不同的来源，对大多数矿床讲，在成矿作用的不同阶段金属和水也可能来自不同的物源，因此热液作用属开放体系。成矿物质来源是个复杂的问题，目前地球化学主要根据同位素、包裹体以及微量元素资料探索成矿物质来源问题，许多方面还不是很清楚的。

1．成矿热液活动的规模和空间范围　对一些有代表性的大矿的勘探、开采和研究有

助于建立热液活动规模的概念。如德兴斑岩铜矿矿化垂深1200m；山东焦家式金矿新城矿体垂深1500m，矿脉带斜深达数千米。根据矿床原生晕研究，大部分热液矿床矿体之下可以圈出规模等于矿体0.n倍的尾晕，而在矿体上方发育达矿体规模几倍的头晕。因此一个大型热液矿床矿质由溶液中沉淀析出垂向范围可达数千米。这里只包括热液活动的“卸载”区；热液活动的前一段历史即从岩石中获取成矿金属并富集、搬运、上侵的过程应涉及更大的深度和范围。

费福（1984）提出，几乎所有的原生金矿床都是由流体相和原生岩石间的反应造成的，而且毫无疑问这种流体的主要成分是水。费福研究了Timmins金矿脉，其中的Au:石英＝1:10^5，这一比值说明金在溶液中的浓度与可能在溶液中存在的最佳量Si浓度有关。按矿脉中比例为：$H_2O:SiO_2:Au=100:1:10^{-5}$；由此Au在成矿溶液中的浓度为20—100ppb。这种浓度的Au已被许多近地表热水泉的实际测定所肯定。因此，一个Au储量为10^5—18^8g(1—100t)的金矿床需要大约10^{14}—10^{16}g(1—100×10^8t)溶液搬运来。而矿液为了获取金必须流经更大范围的岩石。费福按1976年Timmins金矿Au开采量为1.7×10^9g，设Au全部由变玄武岩浸滤而来，其中含Au2ppb，设浸出率为50%，沉淀富集率亦为50%，则需要浸滤1200km^{3}的变玄武岩（按平均含量为2ppb，每1km^{3}岩石含Au为5.6×10^6g）来提供Au。如果设Si、Au、Ag等成矿元素同时从岩石中被淋取出来，则当岩石由绿片岩相到角闪岩相的转变中释放出～5%的结构水，则流体相的体积约为180km^3。用另一种独立的方法计算流体相的体积，即应用含Au石英的溶解度法：根据SiO_2在高温溶液中的溶解度，1kg饱和SiO_2的水由500℃冷却到300℃可沉淀出2.6g石英。按平均品位Au在石英中的含量为10ppm，则携带1.7×10^9gAu的热液体积为65×10^{12}kg或65km^3。设成矿裂隙中地温梯度为100℃/km则热液降温300℃需要流经3000m的垂深。

粗略地计算表明，形成一个中、大型热液矿床，需经过大规模热液流体的活动，所涉及的活动深度达n～n×10km，而从浸滤成矿物质到沉淀卸载涉及地壳中达数百km^{3}的岩石。因此，考查热液成矿作用的来龙去脉必须从有关地球和地壳的深层结构和区域发展历史的现代概念出发才能取得正确的认识。当然，上述热液成矿模型只适用于某些深源热液矿床，对浅成热液如火山热液、浅成低温热液矿床活动范围会小得多。

2．水的来源　六种成因类型水的氢、氧同位素组成特征见5.5.2节。研究表明，大多数成矿热液的水为多种来源的混合溶液；携带成矿元素的深循环热液上侵过程中活化和掺入围岩中的孔隙溶液是含矿热液演化的常见模式。

以下举数例说明热液水来源的研究方法：

1）湘黔汞—锑矿带成矿热液大气降水来源的确定：铜仁、万山等代表性大矿产于下寒武统“清虚洞”(ϵ_1g)至中寒武统“敖溪组”(ϵ_2a)灰岩和白云岩中，矿带内与辰砂共生的水晶中的包裹体盐度为17—26.3%（重量），可见NaCl子矿物。方解石和石英均化温度为90—160℃。

据张理刚综合资料：铜仁矿带六个矿床的20个石英的$\delta^{18}O=+18.0$—23.0‰，根据均化温度计算$\delta^{18}O_{H_2O}=-7.6$—+5.8‰，石英包裹体水的$\delta D=-55$—−58‰。氢氧同位素资料表明，成矿热液的水δD值变化范围很窄，其值与当地大气降水的δD值接近[5,3]，而$\delta^{18}O$值表现了变化范围很宽的“漂移”，(样品点作图成一条水平直线)，以上资料证明成矿热液水来源于大气降水，因与围岩（白云岩，石灰岩）接触进行氧同位素交换，使之

$\delta^{18}O_{H_2O}$提高。在与围岩接触和循环中变热并淋取了围岩中的汞而携带成矿。

2）许多矿床成矿热液水具有多来源特征，成矿过程的不同阶段有不同比例的几种来源水的加入。泰勒证明，由岩浆带来的水造成的侵入体的蚀变作用规模和范围是有限的——岩浆自变质作用中$\delta^{18}O$和δD变化范围不大，其值接近岩浆岩。另一方面，由于岩浆热驱动作用，以及后期构造断裂活动导致的围岩中主要由大气降水来源的流体活动，造成的岩石蚀变作用常具更大的规模；其特征是$\delta^{18}O$和δD明显降低，形成围绕侵入体周围大范围的围岩$\delta^{18}O$和δD值呈同心圆状的"晕"。围岩提供溶液流体的观点为成矿物质的来源问题的认识开阔了思路。图7.20为大本和莱伊研究的美国斑岩铜矿床围岩蚀变带氢、氧同位素证据提出的成矿机制示意图。斑岩铜矿内带的黑云母：$\delta^{18}O=6—10‰$，$\delta D=-90—-50‰$，而在绢云母化和青磐岩化带中的绢云母和粘土矿物$\delta^{18}O=-10—+10‰$，$\delta D=-200—-30‰$，显然黑云母的同位素成分与侵入岩的一致，其数值与纬度无关，推断为岩浆热液蚀变产物；而绢云母和粘土矿物同位素组成随纬度变化而变化，可能为大气降水来源的热液蚀变产物。因此大本等提出了斑岩铜矿由岩浆期后热液和大气水溶液两股溶液环流成矿模型：由岩浆热源驱动的大气降水在斑岩体周围形成的环流体系淋取围岩中的成矿物质；环流与岩浆热液交会的地段——绢云母化带上有利于金属元素的沉淀。

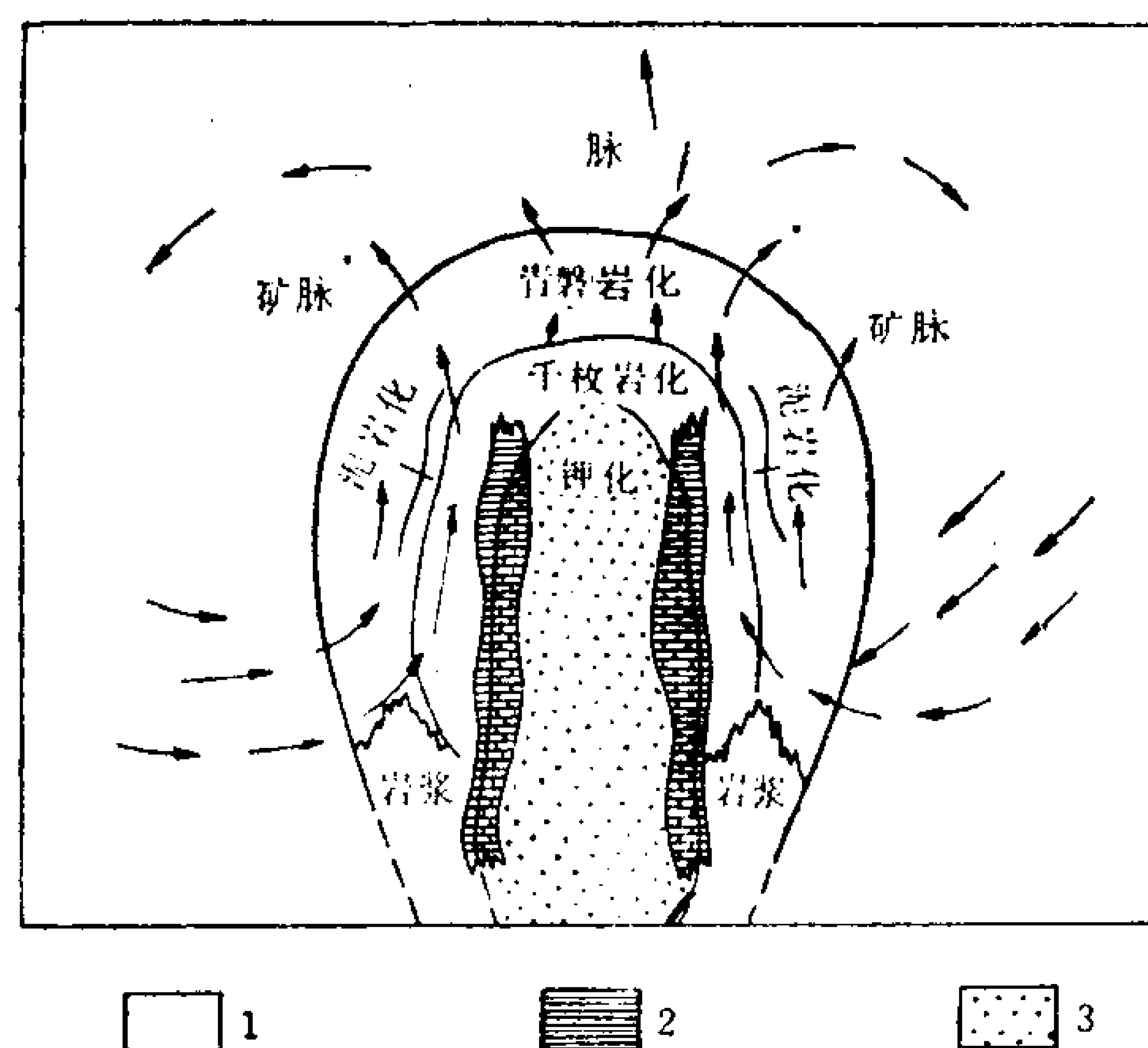


图 7.20 典型斑岩铜矿床的成矿流体来源示意剖面

1—大气热液溶液（静水压力系统）；2—矿壳（黄铜矿＝1—3%）；3—岩浆热液溶液（岩石静压系统）

（据Ohmoto和Rye，1974）

3．成矿金属和矿化剂的来源　成矿金属和矿化剂可能有与水不同的来源，而且它们本身也可能是多源的。

姜齐节等（1982）研究了中国东部燕山期成矿作用矿化组合与基底岩石性质和成分之间的关系后提出了SiAl层提供成矿物质并控制区域矿化分布的观点。作者们统计了中国东部燕山期形成的所有中、大型各类金属矿床区内的基底地层（年龄$>7\times10^8$a）的成矿专属性，归纳如下：

基底	矿化（以集中程度排序）
中基性火山岩	Au、Mo、Fe、Hg、Pb、Zn、Mn、Cu
粉砂—泥质岩	Sb、Sn、W、Cu、Mn、Pb、Zn、Fe、Hg
砂　　岩	W

由此，认为基底地层岩性与矿化特征之间有密切关系。根据金属矿床的分布有明显的分区性和继承性规律证明深部有一个提供成矿物质的源地——矿源岩、矿源层或为矿层。中国东部地壳厚度约40km，上覆盖层约5—10km，因此矿源层可以总体上看成是5—10km以下的古老岩系，其厚度约10km。基底中富集的元素组合也是该区范围内特征的成矿元素。深部相对稳定的矿源层的存在是产生成矿分区性和继承性的重要条件。

据此将成矿物质来源分为三个层次：

1）来自上地幔的物质：产于超基性岩和基性岩中的岩浆矿床，以及产于中基性火山

岩、次火山岩中的矿床如玢岩铁矿、斑岩铜矿、火山岩 Au 矿等。产于基底中的矿多属地幔源经原始分异形成早期陆壳及改造富集成矿。

2）来自硅铝层下部基底的物质：主要形成后生矿床、变质矿床、改造矿床及非陆源的同生矿床。基底形成以后的成矿作用，相当部分物质来自硅铝层下部的古老地层，即来自循环水溶液对老地层的改造。

3）来自浅部的局部矿源层矿床：陆源沉积的铁矿及其它陆源矿质、某些沉积再造矿床及低温循环水改造矿床。矿质来自SiAl层上部约5—10km厚度之内。

赋存于早前寒武纪变质岩中岩金矿床在国内外均占有最重要的地位，据朱奉三等（1985），在我国早前寒武纪变质杂岩中黄金产量约占岩金总产量的70—80%。此类金矿床具有明显的层控特征，富含金的古老变质岩系构成金的矿源层。朱奉三等归纳为三种建造：（1）太古代绿岩带镁铁质火山岩建造；在镁铁质火山岩向酸性火山岩转化的过渡部位Au丰度最高；（2）早前寒武纪条带状硅铁建造；（3）早前寒武纪碎屑岩建造，为太古宙绿岩带最早的衍生矿源层或次生矿源层，如表7.8。古老岩系中的Au在后期区域变质、混合岩化、岩浆活动，尤其是这些作用派生的热液活动中可以被活化迁移，在有利的构造和围岩中富集成矿。

表 7.8 中国早前寒武纪变质杂岩部分岩石的含Au性[7.12]

地区	地层	岩石	平均 Au (ppb)	N (样品数)
夹皮沟	鞍山群三道沟组	斜长角闪岩	80	7
金厂峪	迁西群上川组	斜长角闪岩	71	21
朝阳	建平群	斜长角闪岩	160	6
小秦岭	太华群	变粒岩、黑云斜长片麻岩	46—36	11
招掖	胶东群	斜长角闪岩、黑云变粒岩	162	21
辽宁	辽河群	变质砂砾岩	162	
辽宁	辽河群	含碳凝灰岩、千枚岩	179	
辽宁	辽河群	透闪石大理岩	154	
黑龙江	东风山群	磁铁铁闪石石英片岩	51	
黑龙江	东风山群	硅质板岩	47	
黑龙江	东风山群	含碳泥质板岩	34	

别列夫采夫（Беревцев, 1976）研究了变质热液中金属元素富集的机制。他认为变质矿床金属物质主要来源于地壳，在区域进变质和花岗岩化作用中包括岩浆期后热液、火山热液、变质热液、渗流溶液及各种混合（复合）溶液渗过岩石时都能浸滤成矿物质。

随变质程度提高，岩石中金属元素含量有降低的趋势，如图7.21。图中参加统计计算的元素有Cr、V、Mn、Ni、Zn、Co、Cu、Pb。曲线表明，进变质作用、混合岩化和花岗岩化作用是净化杂质成分的有效机制。包裹体成分研究表明，变质溶液中富含各种金属元素，通过变质流体带出金属元素可能供给成矿。

别列夫采夫应用实验方法研究了渗透溶液自岩石中吸取金属元素的效率。由表7.9可见，变质作用中成矿元素活化迁出量可达原岩的70—75%。总体讲自高级变质岩元素迁出，有向低变质带转移的趋向。酸性溶液浸出率普遍大于中、碱性溶液；从沉积岩中浸出

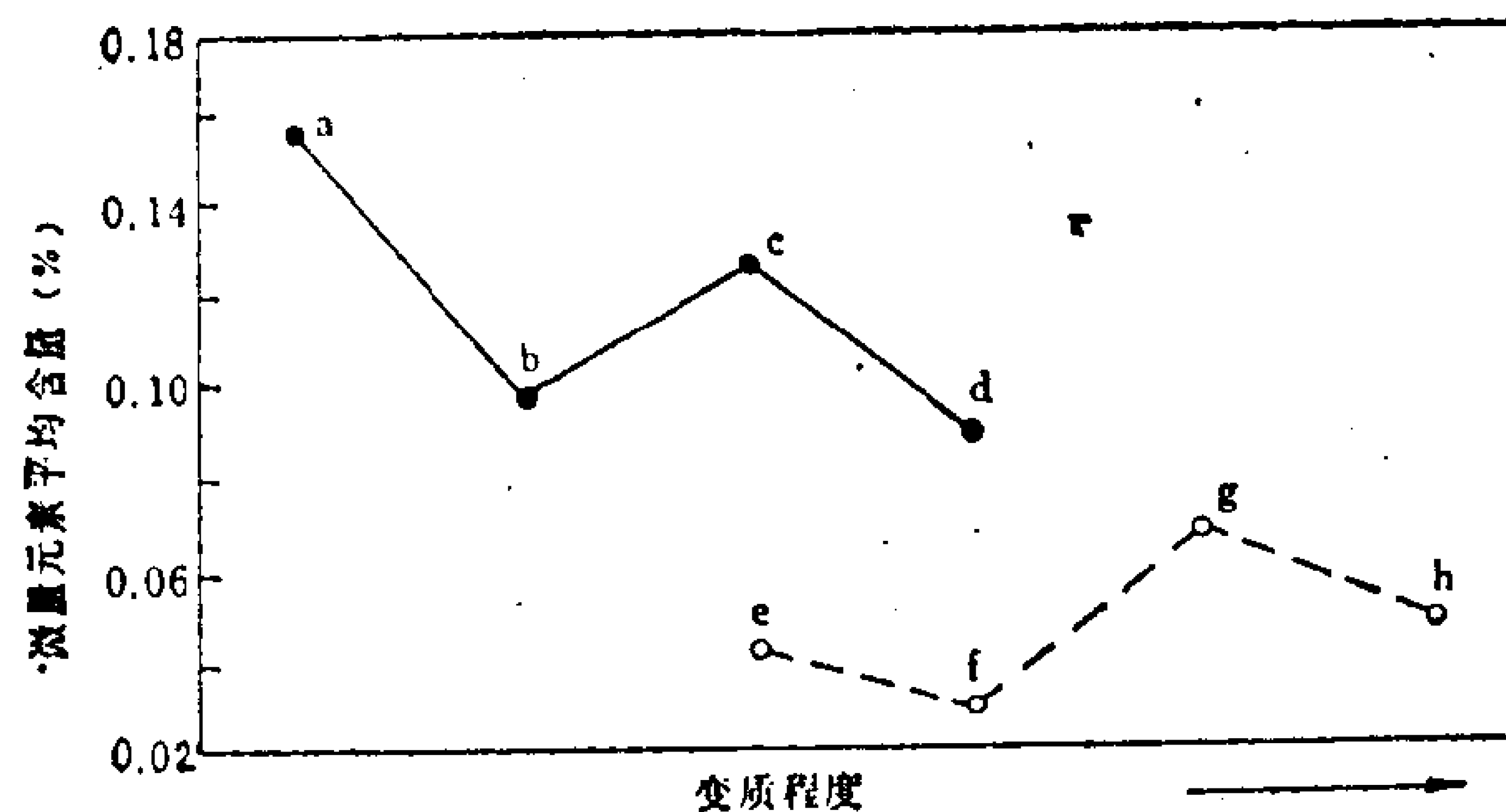


图 7.21 进变质作用中微量元素的贫化

a—绿片岩相；b—绿帘石—角闪岩相；c—角闪岩相；d—麻粒岩相；e—再生混合岩；f—斜长花岗岩；g—深流微斜长石斜长花岗岩；h—小侵入体

（据别列夫采夫，1976）

表 7.9 不同性质的溶液作用于沉积岩或变质岩金属的带出量(%)

$T=300℃$，$p=300\times101325Pa$，$t=100h$（据别列夫采夫，1976）

岩 石	介 质	ΣFe	Mn	Ti	Ni	Co	Cr
顿巴斯砂岩、粉砂岩和泥质岩	酸	68.9	84.4	7.9	33.7	50.1	11.0
	中	2.4	4.7	4.1	18.2	6.0	5.8
	碱	0.3	3.3	1.1	9.5	13.4	10.4
乌克兰地盾的片麻岩和混合岩	酸	52.6	22.6	15.3	—	—	26.5
	中	8.1	1.8	0.3	—	2.5	1.8
	碱	11.9	5.5	1.6	—	2.5	27.5

量大于变质岩，这主要是与岩石中元素的赋存形式有关。沉积岩中成矿元素多以易活动的形式存在，如单独的自生矿物，吸附于胶体状矿物中，以及存在于分子薄膜水中等，都属易活化的状态。

近年来积累的资料说明，矿源层除富含成矿元素外还应强调元素的赋存状态，成矿元素的易活动形式和高温富含矿化剂（络合剂）的溶液是活化金属导致成矿的最有利条件。而变质作用的重结晶作用、混合岩化、花岗岩化是净化金属元素杂质、使之转化为易活动状态的有效机制。

7.5.2 热液成矿作用中元素富集的机制

显然，不是所有的热液作用都能成矿，只有在热液迁移的各个环节中元素发生高效率地浓集才能导致成矿。因此，成矿作用（包括热液成矿作用）可以看成一部巨大的"地质机器"，它由自然动力而运转，主要功能是输运物质，其结果一些元素富集，另一些元素分散。形成一个大型的热液矿床，必须有高效率的富集机制，同时能持续地进行。这首先需要充分的成矿物质的供给、其次有足够的运矿介质——水和络合剂、处于有利于使元素富集的物理化学条件，同时这些作用环节必须配合良好持续地进行。因此，成矿作用除去矿质来源问题之外，关键是富集机制。富集机制可分为两个方面：其一为活化和沉淀反应中元素在两相间的不均匀分配，即元素倾向于在某个相中浓集；其二是元素在搬运过程中受地质动力学因素控制，如构造裂隙的产生、地球化学障等，使含矿热液在局部地段内"卸载"，可以称为动力学机制。

1．元素在两相间的不均匀分配和富集作用　在热液成矿作用中元素从原来的固相或熔融相转入高温水溶液，经过搬运作用后又从热液转入固相；成矿元素在两次固-液相的转化中发生不均匀的分配而高度富集在某一相中。

马林宁和希塔罗夫（Малинин и Хитаров 1984）用实验方法研究了成矿元素在花岗岩成分的熔浆与其平衡共生的超临界流体相间的分配问题。实验测定的分配系数表明，大多数具亲硫性质的金属元素分配系数$K_{Me}^{fl-Mel}>1$，即富集在流体相中，而亲石元素$K<1$，富集在熔体相中。金属元素富集的程度受体系中Cl^-浓度影响。

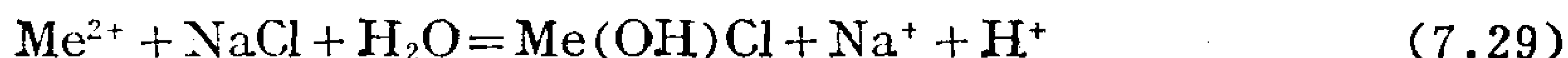
实验在高压釜中进行，条件为700—900℃，熔浆具花岗岩浆成分，流体相中含1—2mol $NaCl+KCl$。结果列于表7.10中。

表 7.10　成矿和亲石元素在熔浆和流体相中的分配系数

元素	Mo	Zn	Cu	Mn	Pb	Fe	Cs	Rb	Na	Sr	Ba	K	Ca	Mg	TR
K	12	9.5	6—9	6.5	0.5	0.6	1.75	1.1	0.9	0.6	0.5	0.7	0.38	0.16	0.0n
$\Delta G^{\ominus}_f$	120	90	50	100	70	80	30	90	100	140	120	100	160	140	360—400

据Малинин和Хитаров（1984）综合资料。$\Delta G^{\ominus}_f$单位：Kcal/mol

结果表明，多数亲硫金属元素具有$K>1$的分配性质，K值的变化与体系中Cl^-和H^+浓度有关，富Cl的体系中K值增大。进入流体相中的成矿金属以氯络合物或氢氧氯络合物形式迁移。马林宁等提出，分配系数由高到低的序列与各元素氧化物（MeO）的生成自由能$\Delta G_f^{\ominus}$由小到大的顺序一致，因此分配作用是由元素的亲合性规律控制的。分配机制的络合反应为：



$$Me^{2+}+NaCl+H_2O=Me(OH)Cl+Na^++H^+ \tag{7.29}$$

$$平衡常数D=\frac{n_{Me(OH)Cl}\cdot n_{Na^+}\cdot n_{H^+}}{n_{Me^{2+}}\cdot n_{NaCl}\cdot f_{H_2O}} \tag{7.30}$$

$$分配系数K_{Me}^{fl-Mel}=\frac{n_{Me(OH)Cl}}{n_{Me^{2+}}}=D\frac{f_{H_2O}}{n_{Na^+}\cdot n_{H^+}}n_{NaCl} \tag{7.31}$$

分配系数与水的逸度、NaCl的浓度成正比，此处因形成氢氧氯络合物，式中K与n_{H^+}成反比。如果形成氯络合物则溶液酸度提高有利于元素进入流体相。马林宁实验证明，流体相中两种络离子并存，总体结果强酸性有利于提高分配系数。经过计算表明，在具有Mo、Cu、Zn、Fe、(Pb) 克拉克值含量的岩浆中分离出来的流体相，可以达到>10ppm成矿溶液的金属浓度。在有足够规模（>4km^3）的岩浆提供矿质来源的条件下有可能形成大矿（储量为～10^{5}t）。

因此，成矿元素由固相或熔融相转入热液相中比原来的状态浓集了1—10倍；大多数成矿热液中成矿元素的浓度高于无成矿意义的热液。实验及观察证明，高温、酸性、高盐度的水溶液有极强的从岩石或岩浆中萃取金属的能力。大部分热液成矿元素在水溶液中富集的机制是形成各种易溶的络合物（见7.1.4节），而那些在水溶液相中无集中倾向的元素，如铂族元素等，则基本上不能形成热液矿床。

成矿元素由热液转入固相沉淀的过程产生更高程度的浓集。如由含成矿金属为1.0—10.0ppm的热液沉淀出品位为1%的矿石，元素富集了10000—1000倍；在这一作用中形成

难溶化合物的机制有最重要意义，所形成的矿物的溶解度（或活度积）愈低，则富集效应愈强，如方铅矿的活度积为1×10^{-29}，则当溶液中仅含有浓度为了$\times10^{-15}$的 Pb^{2+}和 S^{2-}时便可生成PbS沉淀。因此，亲硫元素在热液作用中通过形成难溶的硫化物矿物成矿是一种高强度的富集机制。对各种成矿元素来讲，其最常见的难溶化合物矿物经常也是这些元素的矿石矿物，如锡石、萤石、重晶石等。

成矿元素由溶液相转入固相沉淀的化学机制可以有多种：如由于热液体系的降温或碱化使成矿元素溶解度降低，导致矿石矿物的晶出。矿床学中称为充填成矿作用，如脉石英的析出；其次为矿液与围岩中的沉淀剂反应形成难溶矿物沉淀，可称为交代成矿机制，如矽卡岩铜矿的形成等。这些反应同时也是富集机制。

2．元素富集的动力机制　导致元素富集的化学反应发生在一定的物理化学条件下，而后者在更大的范围内受地质构造环境控制；很显然，如果沉淀反应形成的金属矿物不是集中在一个有限的范围内，也不会形成有工业价值的矿床。对热液矿床来讲，则需要在热液活动的期间内同时伴随有利的构造条件才能成矿，如断裂裂隙发生的时间。断裂产生与热液上升时机的吻合、矿质沉淀反应速率与矿质扩散输运的良好的配合，侵位深度与温度、压力降低的幅度，以及有利的作为沉淀剂的围岩的存在等，统归于地质—地球化学动力学机制。在相对不利的动力学环境中只能形成小矿、分散矿化、贫矿、以及矿体外围的原生异常带。

别列尔曼（Перельман, А. И. 1968）最早提出“地球化学障”Геохимический барьер）的理论，强调了在短距离内环境物理化学条件截然变化对元素沉淀富集的重要意义。巴尔苏科夫（1980，1986）提出热液自混作用（автосмешение）理论，从水动力学因素方面深化了地球化学障思想，并进行了理论模型计算，较好地说明了成矿物质集中卸载的动力学效应。巴尔苏科夫指出，热液自混作用指热液流体因裂隙构造条件的变化先分开为几股支流，后期又相汇合的一种动力学机制。如图7.22a示，热液在横切流纹岩层的裂隙中上侵，当流纹岩中夹有渗透性不同的熔岩层时，就会产生热液的分流和自混作用：在渗透性好的流纹岩层中，热液除沿裂隙上侵以外，还有一部分溶液向两侧渗流；支流溶液因与围岩反应发生脉旁蚀变作用及原生晕，使溶液达到或接近与围岩平衡，其成分和性质明显变化。当支流溶液上升到渗透性差的熔岩层时重新汇聚到裂隙通道中来，与通过裂隙流动的成分和性质基本未变化的热液汇合，形成自混合作用。自混合作用中因性质不同的溶液间相互反应使一部分矿质沉淀下来；均一的残液再向上运动，如果有多层渗透性不同的熔岩互层可以形成韵律式的水动力学条件的变化及成矿、成晕和围岩蚀变作用的分带现象；热液的成分和性质有单向演化的规律。如图7.22。

巴尔苏科夫用给定的酸性、Cl^{-}-HCO_3^{-}型原始溶液A与流纹岩围岩反应；根据反应体系达到恒温，恒压位最低的原理编制了三韵律体系的矿液与流纹岩反应的水动力学效应的理论演化模型。原始热液A的成分模拟与石英—高岭石化蚀变带平衡的酸性淋滤溶液，其中 $H_2CO_3=1.0$，$NaCl=0.1$，$HCl=0.1$，$KCl=0.01$，$CaCl_2=0—0.1mol/kg$，$pH=4.24$，$T=150$℃。对于包括10种组分：H-K-Na-Ca-Mg-Al-Si-Fe-C-Cl-O，可能形成43种可溶性离子和43种矿物的体系进行了电子计算机模拟计算。结果见图7.22。

图中a为三韵律自混作用地质构造条件示意图，B. D. F为分流溶液，C. E、G为经自混反应后的溶液；b为原始溶液A经分流和自混作用计算得各阶段的 pH和Eh变化；由图可

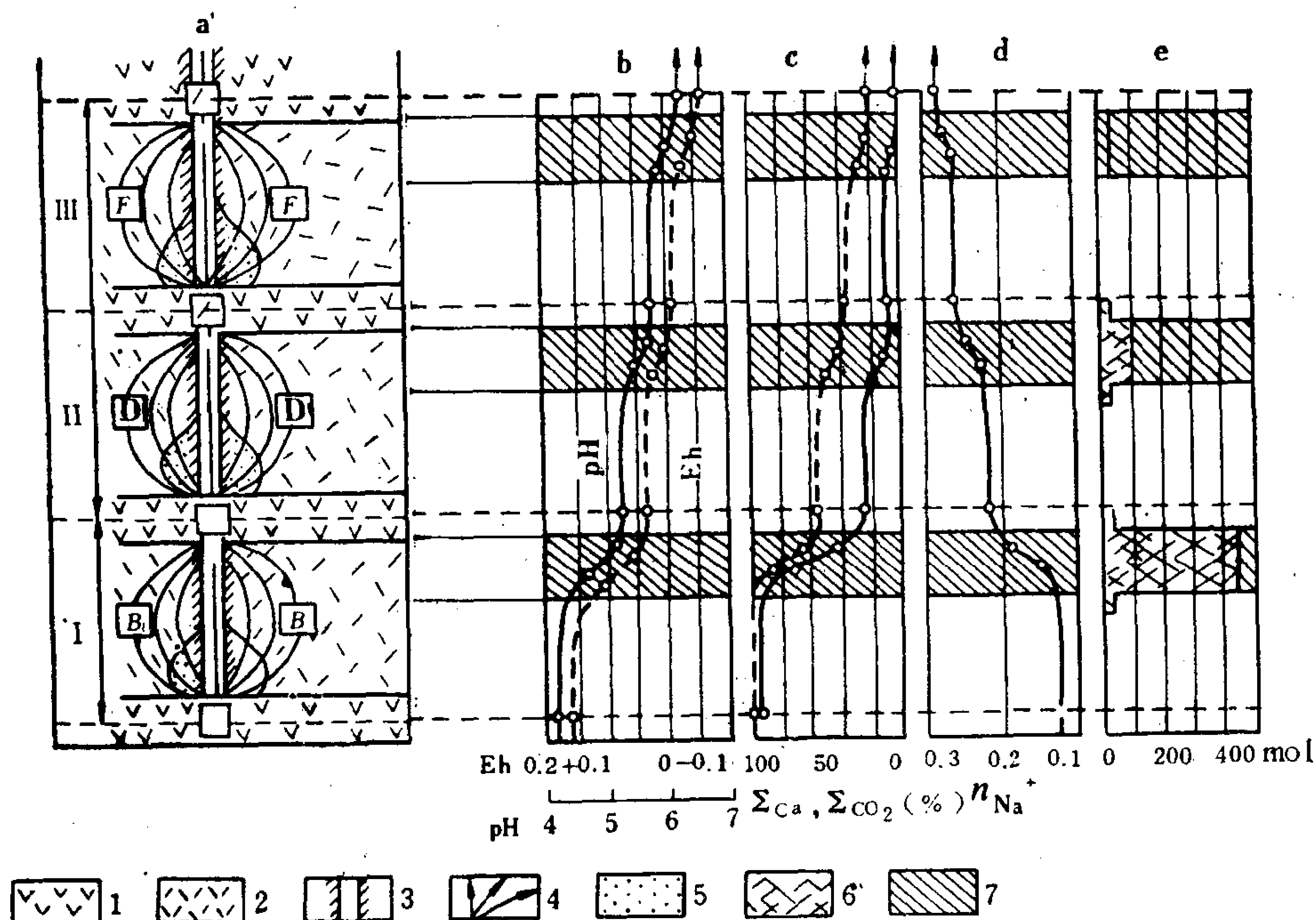


图 7.22 热液流动自混作用的三韵律模型计算结果

a：地质构造结构示意图；b：pH、Eh变化曲线；c、d：Ca^{2+}、CO_2、Na^+浓度的变化曲线；e：自混作用地段及沉淀物量。1—渗透性差的熔岩层，2—流纹岩，3—构造裂隙，4—热液分流，5—热液蚀变带，6—自混作用地段地球化学障，7—脉状矿化（据巴尔苏科夫，1984）

见，经溶液与围岩反应后pH由4.2→6.16，Eh由+0.16→−0.05V；图c. d为计算得反应后ΣCa^{2+}和ΣCO_2及n_{Na^+}的变化：作用中$CaCO_3$在前两个自混作用阶段沉淀析出，Na^+因蚀变交代作用在溶液中浓集；图e为各自混阶段析出的沉淀物总量：按顺序由下到上为：462.2−118.4−16mg/kg_{H_2O}。主要析出物成分为石英、方解石、白云石、铁绿泥石和少量赤铁矿。由图可见热液矿物析出主要发生在各自混作用阶段，因此矿物组合有分带性。巴尔苏科夫还指出，由地质构造环境控制的热液水动力效应使热液矿化作用、围岩蚀变及原生晕形成有规律的原生分带现象，根据计算结果垂直方向上由第一到第三韵律，以及每一个韵律内部由裂隙脉向外的水平方向上都可以形成如下蚀变分带序列：

Q+Kao→Cl+Ms+Mic→Cl+Ms+Mic+Ab→Lip（Mic-微斜长石，Lip-流纹岩）。

巴尔苏科夫所模拟的自混作用体系是根据几个典型U-Mo，Pb-Zn，和Sb-Hg中低温矿床的基本特征设计的；计算结果与矿床实际观察的事实吻合，证实了自混效应的存在。

以上研究证明，热液活动中地质构造的空间结构特征在更大的范围内控制化学反应的进行。因此控制成矿元素沉淀和富集，使热液携带的物质进一步发生分异，成矿组分再次聚集。自然界实际发生的成矿动力学控制作用无疑还要复杂得多，这需要从地质构造和地球化学两方面的动力学因素深入研究。

主要参考文献

〔7.1〕 涂光炽等，1984，《中国层控矿床地球化学特征》，第一卷，科学出版社。

〔7.2〕 刘云从等，1985，《矿床学参考书》，地质出版社。

〔7.3〕 朱训等，1983，《德兴斑岩铜矿》地质出版社。

〔7.4〕 刘英俊等，1984，《元素地球化学》，科学出版社。

〔7.5〕 Mookherjee, A., 1976, 矿石和变质作用：时间的和成因的关系，《层控矿床和层状矿床》第四卷，乌尔夫主编，1979，地质出版社。

〔7.6〕 李荫清，1985，我国几个主要斑岩铜钼矿床的包裹体演化机制及成矿pH条件，矿床地质，Vol. 4, N. 3。

〔7.7〕 别列夫采夫，1976，变质成矿过程中的矿质来源，《内生矿床的矿质来源》，地质出版社（1981）。

〔7.8〕 涂光炽，1986，论改造成矿兼评现行矿床成因分类中的弱点，《地球化学文集》，科学出版社。

〔7.9〕 王剑锋，1986，《铀地球化学教程》，原子能出版社。

〔7.10〕 朱奉三等，1985，中国前寒武纪变质杂岩中金矿床地质及成矿作用，《黄金》，N. 6。

〔7.11〕 Fyfe, W. S., Price, N. J. and Thompson A. B., 1978, Fluids in the Earth's Crust, Elsever Scientific Publishing Company.

〔7.12〕 Barnes, H. L. (ed), 1979, Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 2 ed, Awilley-Interscience Publication John Wiley & Sons.

〔7.13〕 Fyfe, W. S. and Kerrich. R., 1984, Gold: Natural Concentration Processes, 《Gold'82》, 1984.

〔7.14〕 Seward, T. M., 1984, The Transport and Deposition of Gold in Hydrothermal Systems in 《Gold'82》

〔7.15〕 Hemley, J. J., et al, 1980, Equilibria in the System Al_2O_3-SiO_2-H_2O and Som General Implications for Alteration/Mineralization Processes. Econ. Geol., V. 75.

〔7.16〕 Von Damm, K. L., et al, 1983, Priliminary Report on The Chemistry of Hydrothermal Solution at 21°North, East Pacific Rise. In《Hydroth. Processes at Seafloor Spreading Centers》. Plenum Press. New York

〔7.17〕 Wickman, F. E. and Richard, D., 1981, Chemistry and Geochemistry of Solutions at High Tempe-ratures and Pressures: Physics and Chemistry of the Earth Vol. 14-15.

〔7.18〕 Edmond, J. M., et al, 1979, Ridge Crest Hydrothermal Activity and the Balances of the Major and Minor Elemets in the Ocean: the Galapagos Data Earth. Planet. Sic. Letlers, 〈46〉1—18.

〔7.19〕 Малинин, С. Д. и Хитаров, Н. Н., 1984, Рудные и петрогенные элементы в системах магматический расплав-флюид, Геохимия, N. 2, 183-196

〔7.20〕 Ермаков, Н. П. И олгов, Ю. А., 1979, Термобарогеохимия Издательство《Недра》, М.

〔7.21〕 Калюпсный, В. А., 1982, Основы учения о минералообразующих флюидах, Изд-во《Наукова думка》

〔7.22〕 Коржинский, Д. С., 1982, Теория метасоматической зональности. Изд. 《Наука》

〔7.23〕 Барсуков, Б. Л., 1984, Роль автосмешения гидротермальных растворов в формировании рудных жил и ореолов околожильного изменения пород 27-й Междунар. геолог. конгресс Доклад Том. 11, Геохимия и космохимия.

第八章 硅酸盐熔融体系地球化学

熔浆是地球物质的一种赋存状态。以硅酸盐为主体的地幔和地壳处于地深高温条件下将发生熔融，形成岩浆。岩浆是一种成分复杂的流体相，在构造应力不平衡的条件下活动、上侵，形成各种分异产物。部分熔融作用改造着地球内部的物质结构，是地球物质分异和成分演化的主要机制。从熔融到上侵、分异、固结构成一个复杂的地球化学体系；其结果一部分元素上侵分配至地球外部圈，另一部分成分残留于地球深部。其中物质的活化、迁移、分异和晶出都与体系的化学成分及所处的物理化学条件有关。

近年来地球化学热力学、实验地球化学、微迹元素及同位素地球化学在研究熔融体系的性质和行为方面取得了多方面的证据，本章只简介其基本方面。

8.1 部分熔融作用与岩浆的形成

按照正常的地深增温率，地球深部的岩石不能熔融。因为随着深度加大压力也迅速增长，增压作用能提高物质的熔点，抵销了地深增温效应。因此，地深岩石的熔融作用不是普遍发生的，更不是全部熔融。现代地球化学研究证明，有地质记录以来的全球构造岩浆活动的能源主要来自放射性同位素衰变产生的热量。由放射性元素的分布所决定的地球深部的热流也是不均匀的，只有那些热量能够保持并聚集的部位，即热异常区才能发生岩石的熔融。岩石由冷变热缓慢升温，易熔组分先熔，难熔组分残留为固相，在很大的温度范围内处于半熔状态，称为部分熔融作用。因此，地球内部不存在一个统一的“岩浆源”，岩浆是一股一股地产生的，如果从微量元素，挥发分，以及放射性和稳定同位素成分上考查，每一股岩浆都有自己的特殊性。这一切都取决于部分熔融作用发生的构造部位、压力、温度、母岩成分及部分熔融的程度。百年以来，关于岩浆起源的难题已在现代地质学和地球化学推动下取得突破。

8.1.1 部分熔融作用的物理化学条件

1．硅酸盐熔融作用的两种基本模型　由主要造岩矿物组成的体系熔融过程可分为两种基本类型：

1）连续固熔体体系　如 Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4 系、$CaAl_2Si_2O_8$-$NaAlSi_3O_8$ 系等，这类二元体系，当温度升高时，从均匀的固相中首先熔出具低熔点组分的熔浆，体系变为固＋液两相，残余固相更富含难熔的端元组分，而开始出现熔相的温度位于二端元组分熔点之间。如斜长石连续固溶体体系，钠长石熔点为1118℃，钙长石熔点为1553℃，设有含An分子为48％的中长石，当体系升温到1270℃时开始熔出富含Ab成分的熔体，而残余固相沿不断富含An成分的固相线演化，直到1553℃全熔。

2）共结系　如透辉石-钙长石系、白榴石（钾长石）-石英系、镁橄榄石-石英系等，这类二元共结系的主要特点是存在一个共结点（或共熔点），共结温度低于任一纯端元组分的熔点，而共结成分也是一定的。如对Di—An共结系，端元组分的熔点分别为1391

和1553℃，其共结温度为1270℃，共结点成分为Di:An=58:42。当这样的体系升温到1270℃时首先熔出具共结成分的熔相，残余固相更富含体系中相对于共结点过剩的组分。

由上述可见，当加温一复杂成分的硅酸盐体系时，其熔融过程经历：固相→固+熔相→熔相的过程；开始熔出的熔体富含低熔点组分，残余固相相对富含难熔端元。而开始熔融的温度则取决于体系的化学成分。

2．部分熔融作用影响因素

1）温度：熔融作用是升温过程，但也不是简单的直线升温。实验相图表明，对固相体系或均匀熔相加温，体系温度的提高与时间呈直线关系，在升温达到共熔点时，始熔物质吸收大量的熔解热，而使体系的温度在一段时间内停止增长，直到出现初熔相；连续固熔体的部分熔融过程也是以缓慢增温曲线形式进展。因此一个同时包含固熔系列和共结关系成分的复杂体系的部分熔融过程中，温度的变化呈现一种多阶梯状的复杂的升温曲线。对于复杂成分的体系其初熔温度和全熔点之间可以有很大的间距，如对富含水的具石英闪长岩成分的岩石，其初熔温度约为700℃，首先熔出富含Q+Ab+Or成分的熔相，而其An端元组分的全熔必须达到1200℃。部分熔融作用中不同组分间熔融温度的差异具有地质意义，可能导致元素的分异。

2）化学成分：构成体系的化学组分特征有最重要的作用，在以氧化物和硅酸盐类为主体的岩石中 K_2O、SiO_2、Na_2O、Al_2O_3 等成分被称为易熔组分；MgO、CaO、FeO、TiO_2、P_2O_5为难熔组分。如对富含H_2O的以SiO_2和粘土质（Al_2O_3、SiO_2、K_2O、Na_2O等）为主要成分的壳源岩石在$T=650$℃时开始熔融、全熔后形成花岗岩浆；而对缺H_2O的以橄榄石、辉石、钙长石为主要成分的地幔物质，初熔温度在1000℃以上，部分熔融形成玄武岩浆。如据焦汉斯（Johannes, 1983）实验资料，Ab-An体系的熔融温度如表 8.1。增加体系的p_{H_2O}将大大降低熔融温度，而加入易熔组分如Q、Or则进一步降低初熔点，同时减小了初熔和全熔的温差。

表 8.1　Ab-An体系的熔融温度

（据 Johannes,1983）

体　系	（相当岩石）	p_{H_2O} (10^5Pa)	初熔（t ℃）	全熔	Δt
Ab+An	（斜长岩）	1	1100	1550	450
Ab+An+H_2O	（斜长岩）	5000	750	1200	450
Q+Ab+An+H_2O	（英安岩）	5000	680	770	90
Q+Or+Ab+An+H_2O	（花岗岩）	5000	650	700	50

3）H_2O和CO_2等挥发分：是良好的助熔剂，通常以分压（如p_{H_2O}）的形式给出，如图8.1(b)示，流体压力（指水或其它挥发分分压）增大，即水的含量增高将会降低物质的熔融温度，其变化率为100℃/10^8Pa，如在由Or+Ab+Q构成的体系中无水体系共熔点为1000℃，在2×10^8Pa水压下降低到700℃。因此，岩石中的水和含水矿物对物质的熔融有非常重要意义。

4）总压力　指岩压或无水体系的干压，对部分熔融作用的影响（如图8.1(a)）与水压相反，增高岩压对多数矿物来讲提高其熔融温度，变化率为10℃/10^8Pa；因此，在地深高

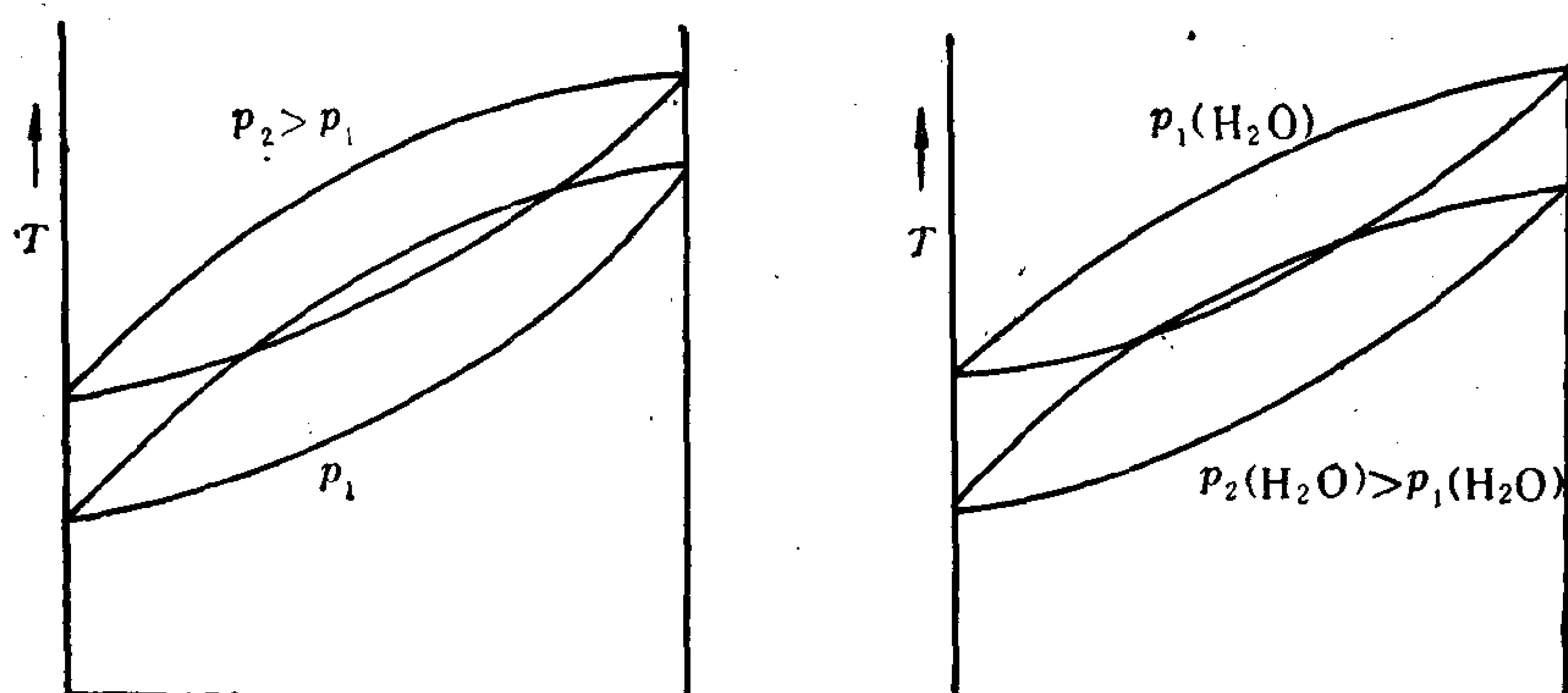


图 8.1 压力和挥发分对熔融作用的影响

(a) 干压力加大提高物质的熔点；(b) 流体压力增大降低熔融温度（引自《地球化学导论》1973）

压条件下岩石变得更难熔。在封闭体系中$p_{tot}=p_{H_2O}$，如侵入岩岩浆房及深熔作用体系等；在开放体系中$p_{tot}\gg p_{H_2O}$，如构造活动带。在含水封闭体系中增加岩石围压造成的提高熔点的效应，可以由挥发分降低熔点效果所抵销；因此，含水量的影响更为明显。

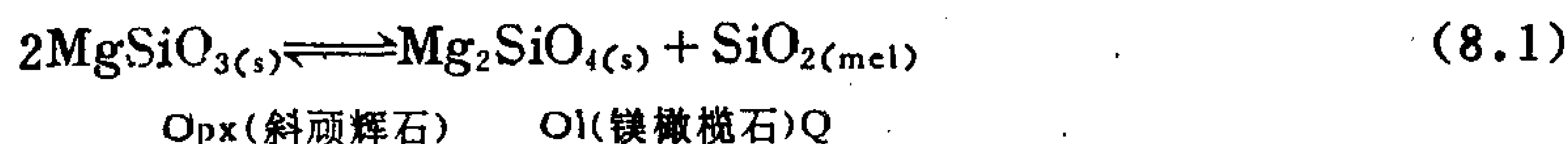
3. 岩浆产生的地质条件 岩浆形成的条件和成分首先受母岩化学成分的控制，固相地壳和上地幔按化学成分可以粗分为两种端元岩石：上地壳为富Si、Al、K、Na、H_2O的岩石；地幔为富Mg、Fe、Ca、Ti，贫挥发分的岩石；它们构成地球两大类型部分熔融体系：富水的Si、Al质岩石部分熔融生成花岗岩浆、地幔物质经部分熔融形成玄武岩浆。

母质岩石的含水性受某些构造环境制约，位于板块构造俯冲带的岛孤区，由于大洋板块携带着富水的沉积物伸入地幔，使其上方的楔形地幔区获得水分，从而降低了熔融温度；加之构造俯冲作用中应力释放提供一定的热量，造成地幔物质部分熔融的最有利的条件。因此，板块消减带是岩浆活动最发育的地段。

构造断裂也是诱导岩石部分熔融的重要因素。断裂活动使地壳深部发生局部减压，总压降低能够从降低岩石初熔温度的机制促进深部物质的部分熔融，称为构造诱发作用。陆壳大面积混合花岗岩的形成可能与此有关。

8.1.2 地幔的部分熔融模型与玄武岩浆的形成

1. 地幔物质的部分熔融 根据林伍德地幔的化学成分相当于3份纯橄榄岩加1份玄武岩，其中橄榄石含量可达70%，辉石—20%。因此，下列反应可以简略地说明地幔部分熔融作用的化学模型（据维诺格拉多夫）：



$$\underset{\text{Opx(斜顽辉石)}}{2MgSiO_{3(s)}} \rightleftharpoons \underset{\text{Ol(镁橄榄石)}}{Mg_2SiO_{4(s)}} + SiO_{2(mel)} \qquad (8.1)$$

式中Opx的熔点为1557℃，Ol的熔点为1910℃，在无水体系中加热到1557℃时斜顽辉石首先熔触，按反应（8.1）分解为两相：固相镁橄榄石和SiO_2熔体，反应（8.1）中形成的SiO_2为易熔组分，代表相对富SiO_2的玄武岩浆，而固相镁橄榄石为地幔部分熔融残留物—纯橄榄岩。

地幔成分中含量大于1%的组分有：SiO_2、MgO、FeO、Al_2O_3、CaO。其部分熔融作用可用：Mg_2SiO_4—$CaAl_2Si_2O_8$—SiO_2三元系相图（图8.2）描述。图中心梯形框为自然界

常见玄武岩的化学成分范围；地幔成分位于梯形框左下方由橄榄石-辉石-尖晶石限定的区域内。当地幔物质升温达1150℃时（接近乾体系）相当于D点成分的熔体首先析出，其成分相当于石英拉斑玄武岩。部分熔融程度提高，熔出物成分沿DC线发展，此时残余固相为难熔的以纯橄榄岩，橄榄岩成分为主。部分熔融程度提高到达C点，开始有镁橄榄石

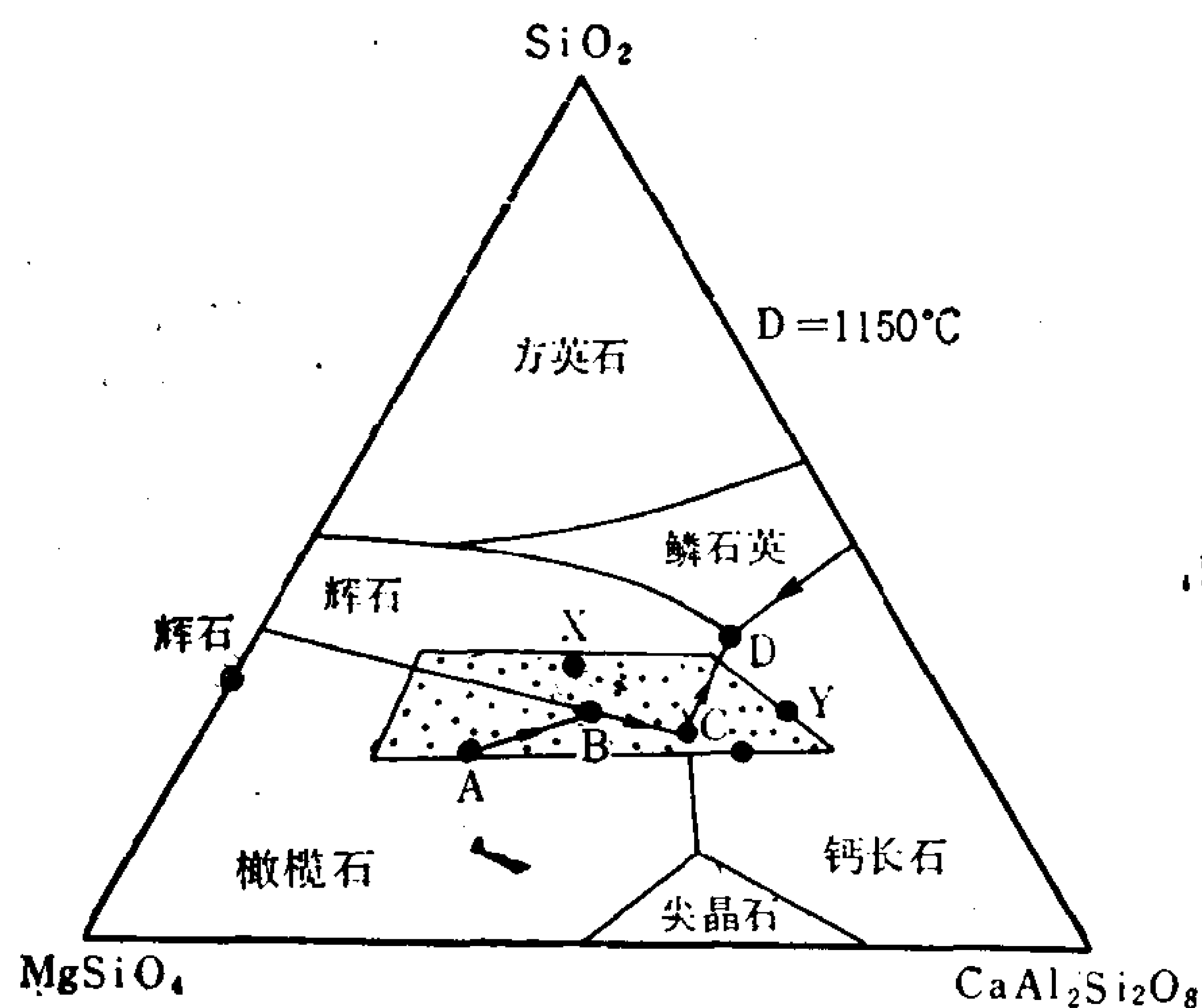


图 8.2 Mg_2SiO_4-$CaAl_2Si_2O_8$-SiO_2系相图
（据C-J, Allegre等，1973）

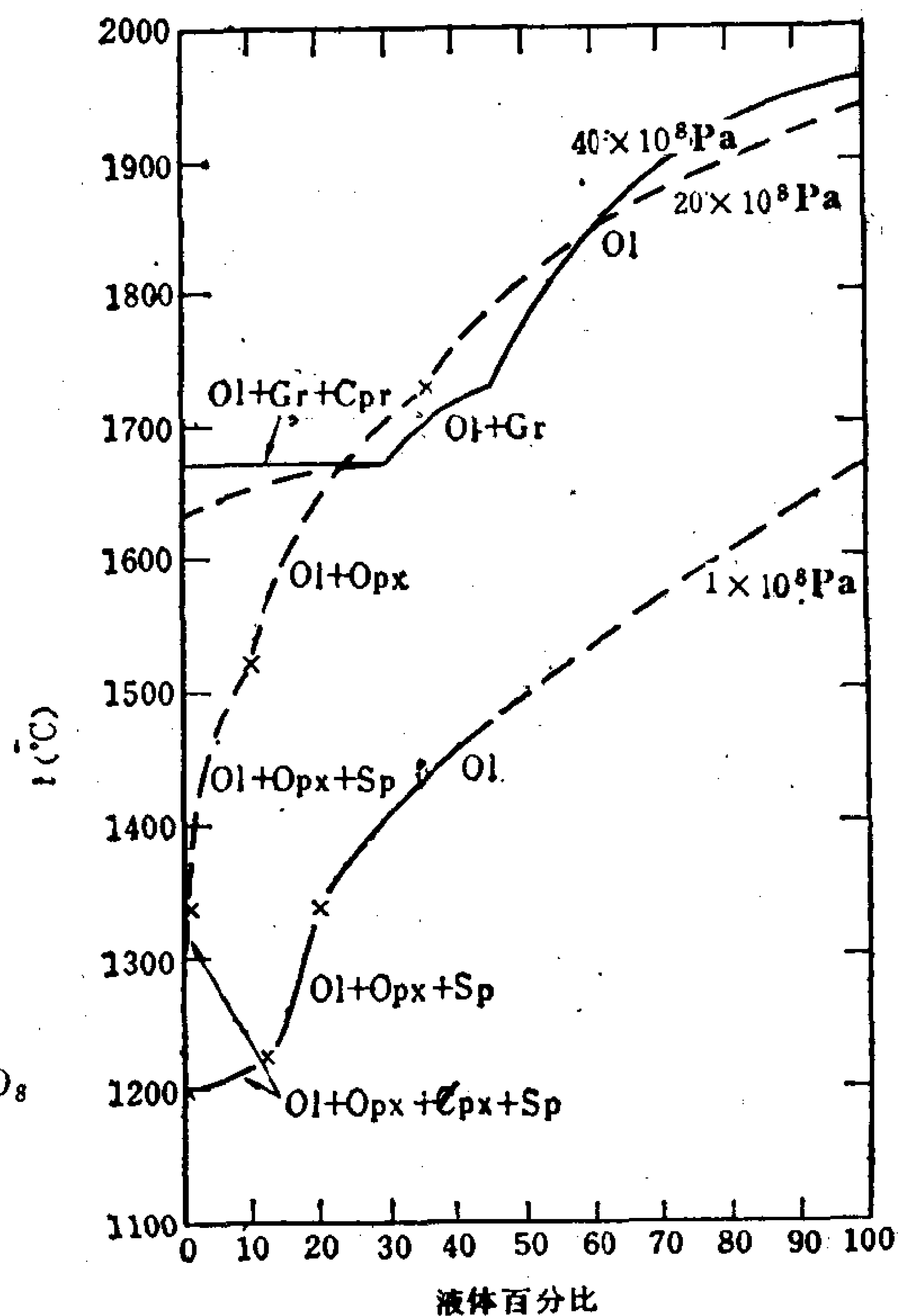


图 8.3 不同压力条件下天然石榴石橄榄岩部分熔融曲线和母体矿物的消失顺序
（据Ito, Scarfe, 1967, 1972等）

的成分进入熔相，形成的岩浆成分相当于橄榄玄武岩岩浆。总之随着部分熔融程度的提高，熔体相和残余固相都向更加基性的方向发展。最终温度大约达到1700℃时全部熔融形成橄榄岩浆，图8.3。

伊多、肯尼迪（It_0和Kennedy, 1967）和斯卡佛（Scarfe, 1972）应用放射性示踪原子法、β跟踪计算等方法测定实验产物，研究了不同温度压力条件下模拟天然石榴石橄榄岩部分熔融作用及母质矿物的消失顺序，如图8.3。结果表明最先消失的矿物是单斜辉石(Cpx)(约10—20%熔相)，石榴石(Ga)和斜方辉石(Opx)在中等（20—40%）熔融阶段消失，最后的残留固相都是镁橄榄石。图8.3结果还说明，初熔温度和全溶温度都随压力的增大而提高，(无水体系)。

以上Ol-An-Q系相图清础地说明低温、低程度部分熔融形成偏酸性的玄武岩浆；高温高程度的部分熔融形成偏基性的玄武岩浆。在富水的地幔或处在大洋板块消减地带的构造条件下，由于加入水及海洋沉积物，有可能降低共熔温度，提高部分熔融程度而形成更加复杂的大洋拉斑玄武岩浆。

2. 部分熔融程度与玄武岩浆的化学成分特征

玄武岩浆起源于地幔已为地质观察和实验资料确证无疑。玄武岩浆的化学成分除与温度、部分熔融程度有关外，还受深度（总压）、地幔的含水性和构造环境的影响，因而形成各种不同的玄武岩浆。图8.8是威力（Wyllie, 1971, 1983）根据实验资料综合的按地幔含水量为0.1%H_2O的玄武岩浆初熔曲线（大陆地幔），随深度加大初熔温度增高，而富含H_2O+CO_2的地幔岩的初熔线几乎不受深度影响，始终保持在1100℃附近。

下表列出了格林，林伍德和威力总结的起源于地幔但受不同程度部分熔融作用产生的玄武岩浆的化学成分特征。

高铝玄武岩和橄榄拉斑玄武岩——为高铝（含斜长石）地幔物质在30km深处径20—25%的部分熔融作用的产物；石英拉斑玄武岩—为低铝（不含斜长石）地幔在35—70km深处经25—30%的部分熔融作用产物；拉斑玄武岩和碱性橄榄玄武岩—为高铝(含斜长石)富碱的地幔（碱性橄榄玄武岩）在30km深度上部分熔融作用的产物；碧玄岩—为低铝地幔（橄榄碧玄岩）在35—70km深度上部分熔融作用产物；霞石岩—为相当于橄榄霞石的地幔在70—100km深处部分熔融作用产物。

8.1.3 部分熔融作用中微迹元素的分配

维诺格拉多夫最早提出地幔部分熔融作用中各种组分在固—熔两相间不均匀分配的论点；指出易熔组分：SiO_2、K_2O、Na_2O、Li、Be、Rb、Cs、U、Th、Zr、Nd、W以及挥发分等富集在熔相中；而难熔组分如MgO、FeO、CaO、TiO_2、Cr_2O_3、Pt族、Ni、Cu等更多地残留于橄榄石固相中，并以此说明地球物质的垂向分异。

后期的观察和实验研究印证了维诺格拉多夫的理论，并用两相间元素的分配系数$K_D^{sol-mel}$定量估计元素富集的倾向性。如据资料[8.5]报导，一些元素在平衡共生的橄榄石—玄武质熔浆之间的分配系数K_D^{ol-mel}值为：

Ni—11，Mg—6.2，Co—3.3，Fe—1.8，Zn—1.3，Mn—1.24，Cr—0.7，Cu—0.34，Yb—0.26，Lu—0.05，Na—0.02，Ca—0.018，Er—0.017，Dy—0.014，La—0.08，Gd—0.012，Nd—0.010，Eu—0.006，Sm—0.007，Ce—0.004，Rb—0.006，K—0.004，Cs—0.001。

由分配系数值可以看出，在基性岩中富集的元素（相容元素）都有较高的分配系数$K_D<1$（上列K_D值只限于橄榄石固相，因受晶格构造的限制一些元素的$K<1$，如Cr、Ca等）。而在酸性岩中富集的元素（不相容元素）及挥发分$K_D<1$。后一类元素称为易熔的轻组分，进入熔相上侵迁移，在多次分异作用中富集在地球的上部圈和外圈。因此，部分熔融作用也包含着微量成分的分异。

根据微迹元素的分配系数有可能定量地估计玄武岩浆由地幔产出的部分熔融程度。显然从给定的已知微迹元素含量的原始地幔，对于K_D^{ol-mel}低的元素部分熔融程度愈低熔相中这类元素愈富集，随着熔融程度不断提高熔相中微迹元素含量更接近原始地幔。因此，微迹元素在部分熔融产物中的含量是熔融程度的函数；同时对于一个持续进行的熔融过程，该值是动态演化的。为了定量地描述微迹元素在部分熔融过程中的分异变化，目前已对三种部分熔融理论模型进行了研究，分别推导出计算公式（详见4.2.1节）：

（1） 在整个部分熔融过程中熔体与残余固相发生连续的重新平衡，直到熔体的移出，称为批次熔融（batch melting）或平衡熔融。

（2） 部分熔融产生的无限小量的熔体连续地自残余固相移出，称为分馏熔融作用（fractional melting）。

（3） 部分熔融产生的熔体连续自残余固相移出，并聚集于一个岩浆房中，混合成平均成分。应用微量元素分配的定量模型研究部分熔融和结晶分异已积累了一批资料，其中稀土元素的K_D值由La、Ce到Yb、Lu系统地增高，稀土元素的分配曲线便于说明玄武岩浆的部分熔融程度。图8.4为施林（Schilling和Wincherster，1967）等测定的夏威夷黄长霞石岩，富辉橄玄岩、和橄榄拉斑玄武岩中的稀土元素含量球粒陨石标准化后对原子序数的投点曲线。施林根据稀土元素分配系数和批次熔融模型计算推断该区三种玄武岩属同源地幔的不同程度部分熔融作用产物。据估计黄长霞石岩可能为低度（1%）部分熔融物，

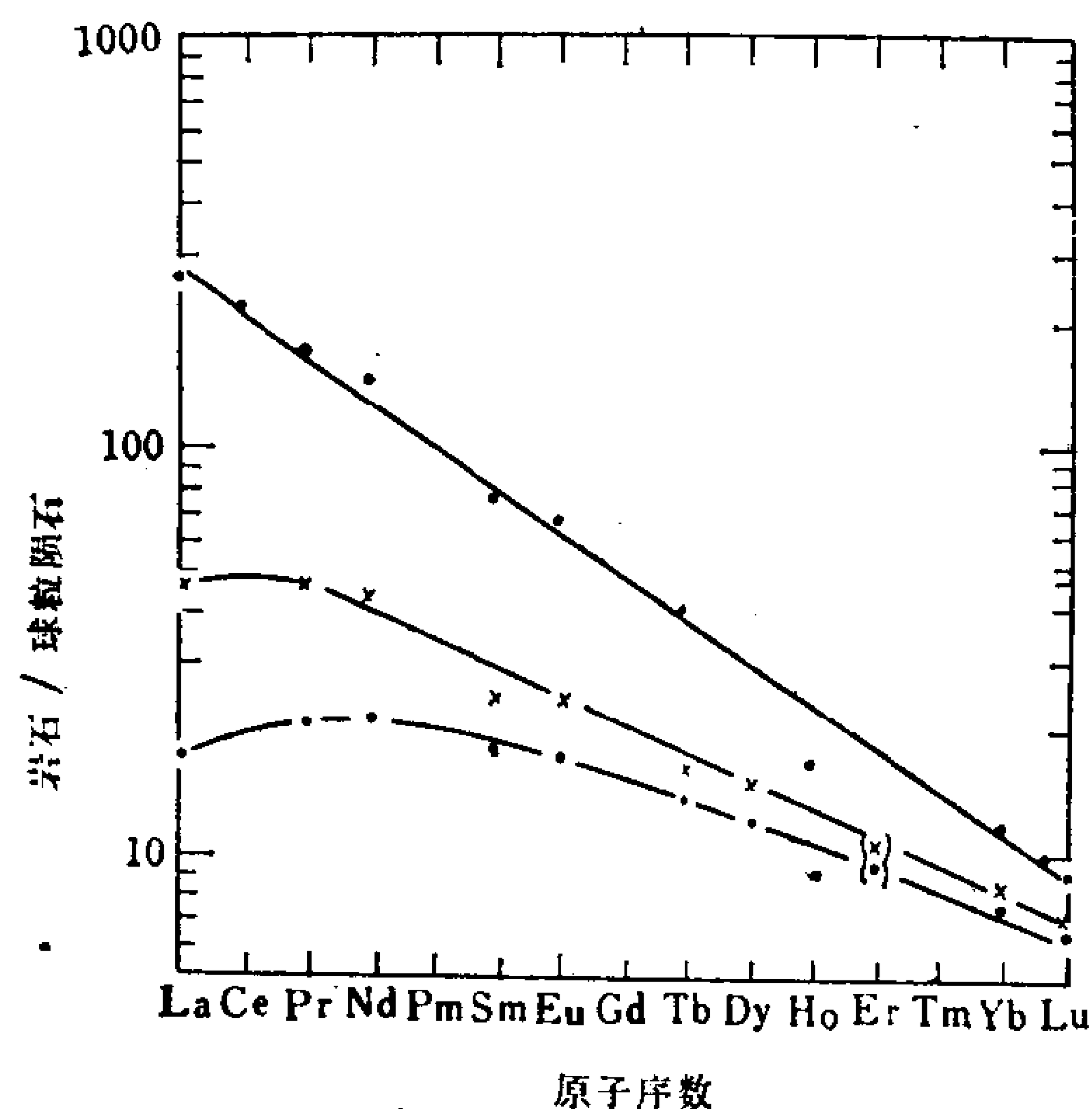


图 8.4 夏威夷黄长霞石岩（圆圈）、富辉橄玄岩（×）、和橄榄拉斑玄武岩（黑点）标准化稀土元素组成模式（据施林，1967）

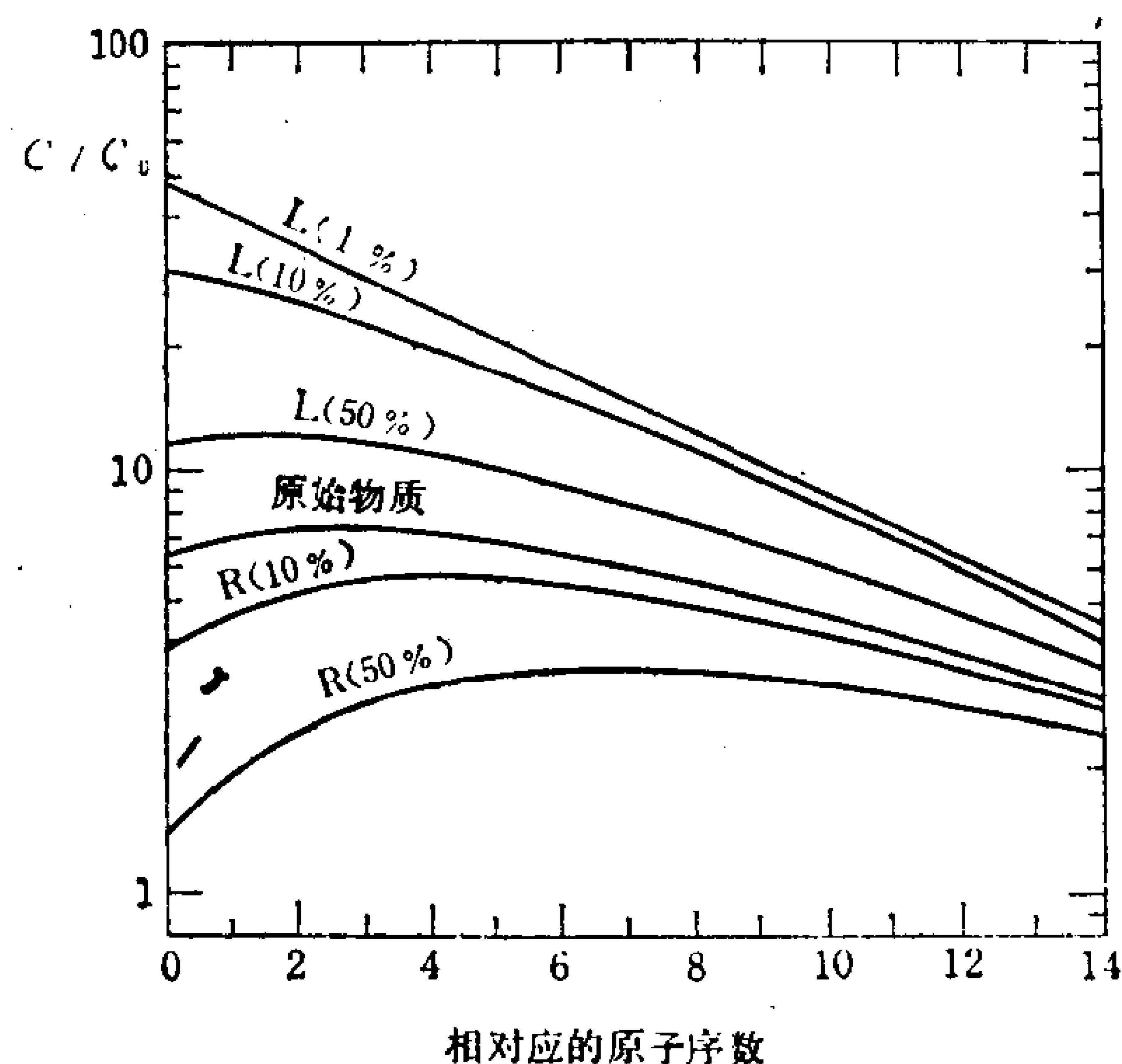


图 8.5 对原始物质进行1、10、50%的部分熔融实验产生的熔体（L）和残余固相（R）中稀土元素丰度的理论曲线（据施林，1976）

而下部的曲线代表部分熔融进一步发展，橄榄拉斑玄武岩为接近50%熔融液相。图8.5为施林根据稀土元素分配系数计算的地幔物质不同程度部分熔融产物的熔相和固相中稀土元素的丰度曲线（C/C_0），曲线形式与夏威夷玄武岩实测结果相当吻合。施林认为稀土元素丰度是推断地幔熔融程度的最有力的证据。后期的实验和观测资料证明，部分熔融产物相中稀土元素的丰度除受熔融程度影响之外，还受母质中元素的丰度、矿物相比（某些矿物的消失），以及H_2O含量的变化、压力等因素的影响，是更复杂的变量。施林1975年根据批次熔融模型给出计算熔相稀土元素含量的公式如下：

$$C_L^i=\frac{C_P^i}{Y\left(1-\sum_{j=1}^{j=n}K_j^iE_j\right)+\sum_{j=1}^{j=n}K_j^iX_j} \tag{8.2}$$

式中：i—稀土元素；j—相；C_L—熔相中稀土元素含量；C_P—母体物质中稀土元素的浓度；Y—熔融程度；K—i在残余固相与熔相间的分配系数；E—相j在共熔比中的重量百分数；X—平衡固相中j的重量百分数。

因此，稀土元素含量是受熔融进程动态因素影响而不断变化的量。根据同实验资料对照，它可以提供地幔部分熔融作用进程的多方面的有意义的信息。

8.1.4 地壳物质的部分熔融作用

目前认为花岗岩主要有三种成因类型：玄武岩浆分异、地壳物质重熔及花岗岩化。占花岗岩总量绝大部分的后两种类型都形成于大陆地壳范围内，其深度一般不超过50km。花岗岩和花岗质岩浆是地球上特有的产物，因此人们自然地把它的成因同地球高度物质分异的硅铝层地壳相联系。近年来地质学、岩石学和地球化学证据充分肯定了这一认识的正确性。绝大部分花岗岩的成因可用地壳物质的部分熔融作用得到较清础的认识。同时地壳物质的部分熔融又涉及到超变质、混合岩化等问题与区域变质作用及构造断裂活动都有密切关系。

1．部分熔融实验　对地壳物质的部分熔融；温克勒和普拉坦（1968）采用西德赫皮因格姆矿床的制瓦粘土和海西地块库利姆期的杂砂岩做试料所进行的实验，可说明温度对形成熔体成分的影响。制瓦粘土含有60％伊利石、24％石英、5—10％高岭土及少量蒙脱石和绿泥石杂质。试料在715℃($p_{H_2O}=2\times10^8$Pa)时开始熔化，当温度达725—730℃时熔体数量达整个粘土的50—55％。杂砂岩采自西德希捷麦列尔河谷的采石场。含30％斜长石(№9)、34％石英、20％白云母、12％绿泥石、1％碳酸盐及4％金属矿物。其熔融实验结果列于表8.2中。和粘土的情况一样，由杂砂岩熔出的熔体，在最低温度条件下成分相当于细晶岩，随温度的升高进而产生相当于花岗闪长岩成分。自然界花岗闪长岩中没有硅线石，这里它显然是起暗色矿物的作用。

表 8.2　不同温度下杂砂岩产生熔体的成分

$p_{H_2O}=2\times10^8$Pa（据 Winkler 和 Platen,1968）

组　分	熔体中组分的百分含量（标准分子）				
	690℃	710℃	730℃	750℃	780℃
石　英	41.0	36.0	32.0	35.0	33.5
钾长石	37.5	19.0	16.5	14.6	13.5
钠长石	21.5	38.8	41.4	39.8	37.2
钙长石	0.0	3.2	3.1	5.2	4.8
黑云母	0.0	0.5	2.0	1.3	2.0
硅线石	0.0	0.0	5.0	4.5	4.0
熔体所占百分数	23.0	48.0	59.0	68.0	73.0

实验证明，少量矿化剂，诸如HCl和HF，可以降低最低熔融温度。这点也是具有现实意义的，因为当发生重熔的变质作用过程中HCl和HF等矿化剂必然是存在的。

压力对形成熔体成分的影响也是显著的，因为压力可以增大熔化温度，影响水和其它挥发物质在熔体中的含量。温克勒（1969）曾用人工混合物进行了压力对形成熔体成分影响的实验，其结果列于表8.3中。

岩浆成分取决于熔融条件，确定了两者的关系之后，就可以根据这种关系推断地壳中熔体形成的深度。花岗岩熔体能在最低的温度（600—650℃）下形成。看来它们是一种最接近地表，在4—6×10^{8}Pa压力条件下，即深12—30km处形成的岩浆。花岗闪长岩浆和石英闪长岩浆是在较高的压力以及相应的高温下形成。因此产生这种岩浆的深度也较深。

表 8.3 人工混合物产生熔体的成分

(据 Winkler, 1969)

压　力 (101325Pa)	含钠长石体系				含斜长石(No4)体系			
	石　英	钠长石	正长石	温度(℃)	石　英	钠长石	正长石	温度(℃)
500	39	30	31	770	—	—	—	—
2000	35	40	25	685	44	19	37	695
4000	31	46	23	655	39	25	36	670
5000	27	50	23	650	—	—	—	—
7000	—	—	—	—	31	35	34	655
10000	23	56	21	625	—	—	—	—

中国科学院贵阳地球化学所（1979）对中国南方发育的板溪群及建瓯群变质岩系进行了熔融实验。结果表明，华南两种老变质岩的初熔温度与诸广山黑云母花岗岩的初熔温度很接近：在$p_{H_2O}=500—2000\times10^5$Pa下，板溪群石英云母片岩的初熔温度为670—830℃，建瓯群条带状石英长石云母片岩的初熔温度为660—730℃。而在2×10^8Pa蒸气压下，诸广山黑云母花岗岩的初熔温度为680℃，板溪群石英云母片岩为670℃，建瓯群条带状石英长石云母片岩为660℃，这些结果证明华南地区花岗岩可能由深部老变质岩地层重熔形成。

其次在$p_{H_2O}=1500\times10^5$Pa条件下，对两种变质岩和黑云母花岗岩进行不同温度的系统的熔化实验。结果表明：在750℃时熔化结果只出现少量的玻璃。到800℃以上，黑云母花岗岩熔化达80—90％以上，建瓯群片岩—70％，板溪群片岩熔化量更小，即在750°到830℃增温为80℃时，熔化量可由微量到70—90％。

2．$CaAl_2Si_2O_8$-$KAlSi_3O_8$-SiO_2 三元共结系　温克勒（Winkler, 1976）研究了钙长石-钾长石-石英体系（如图8.6）后提出，只要体系中存在少量的钙长石分子，就存在三元共结点。E 为共结点，乾体系共结温度为 990℃，低于三者任一端元成分的熔点。设

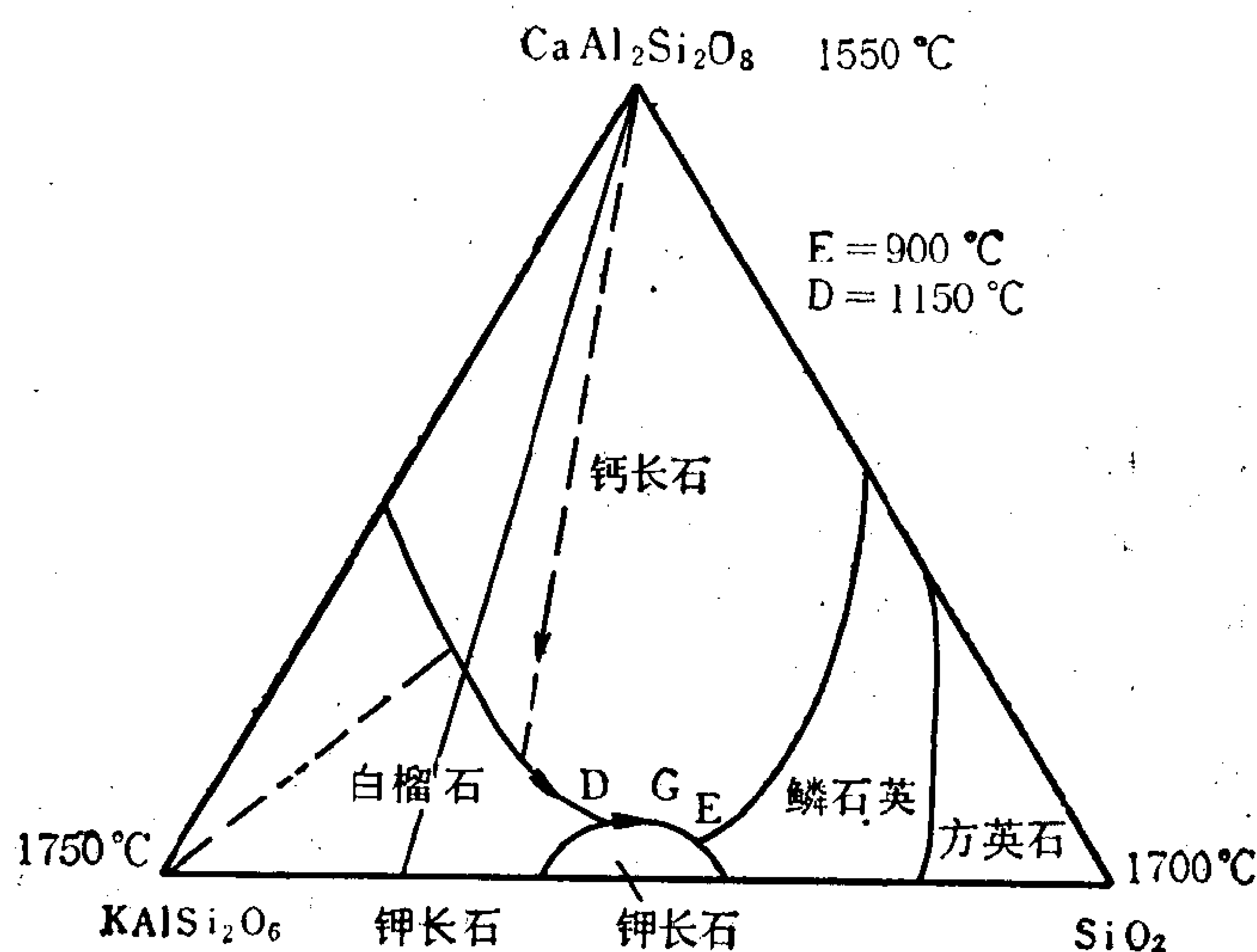


图 8.6 An-Or-Q三元共结系相图

（据温克勒，1976）

有成分相当于0点的固相岩石，温度升高到E点（990℃）首先熔出成分相当于E点的初期熔浆，残余固相为钾长石和钙长石，随体系温度增高，二矿物继续熔融，液相成分沿E→D的方向演化，直到固相全部消失变为统一的熔体相。温克勒的实验还证明，在含水体系中，当$p_{H_2O}=2\times10^8$Pa，共熔温度可降低到700—650℃。图8.6中E点的位置说明，初熔熔体的成分是富含钾长石、石英和水的类似于伟晶岩成分的熔体，其结晶生成物可在混合岩化变质区见到。混合岩化作用以长英质脉体的贯入和交代作用为特征。这种脉体以微斜长石、石英为主，具伟晶状构造，呈不规则的雾迷状或条带状混合交代现象。对基质岩石来讲脉体物质显然是外来贯入的。在强烈混合岩化地段形成混合花岗岩。混合岩化现象从图8.6的共熔相图上可以得到很好的说明，深部富水的沉积层或因受岩浆热异常加温，或因构造断裂降压诱导发生低度部分熔融，其初始熔体成分相当于E点，富H_2O、SiO_2和K_2O。富水熔浆上侵贯入围岩产生混合岩化。如果温度继续增高，将不断提高母岩的熔融程度；对大部分粘土页岩、杂砂岩当温度达到700℃以上熔融程度达50—70%以上时，可以产生花岗岩成分的岩浆。

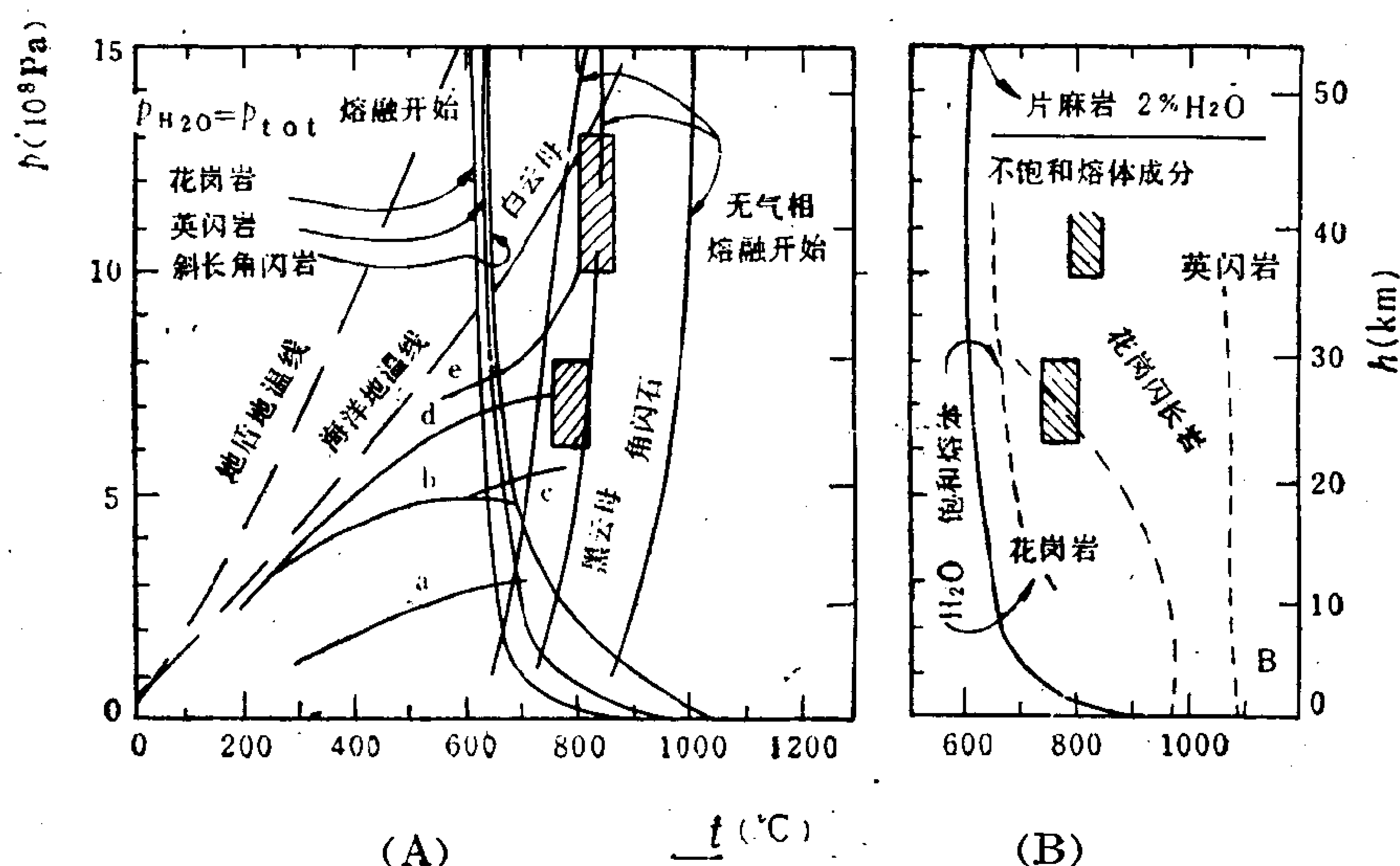


图 8.7　辉长岩-英安岩-花岗岩-H_2O系列岩石熔融条件，(A) a—e为某些区域变质带的温度压力变化线；(B) 为部分熔融产物的H_2O饱和度及其形成条件
(据 Wyllie, 1983)

3．花岗岩浆的形成与混合岩化作用　威力(Wyllie, 1983)应用内华达丁基(Dinkey)湖黑云母花岗岩和南达科塔哈内峰白云母花岗岩为试料研究壳源物质部分熔融的机制以及各种组分的熔融行为。他实验了花岗岩（或其它熔融母岩）处于不同的含水状态时熔融产物的性质，并综合前人关于中性岩和基性成分变质岩熔融实验结果示于图8.7中。

威力等人的实验结果表明，在压力为1—15×10⁸Pa（深度为0—5km）范围内地壳物质部分熔融的初熔温度主要取决于岩石的成分和含水性；如图8.7，在过量水的条件下花岗岩的固相线处于650℃($p_{H_2O}=2\times10^8$Pa)到620℃($p_{H_2O}=10\times10^8$Pa)之间，而斜长角闪岩的初熔温度比花岗岩高100—50℃。而高压时初熔温度影响呈一条类似渐近线的形式变化，因此在地球一定深度上富水的岩石的初熔线有可能与正常地温线相交而发生局部熔融现象，(如软流层)。各种不同成分岩石的液相线的位置主要与矿物成分有关。图8.7(A)中

标出了白云母、黑云母和角闪石的消失线；根据威力实验部分熔融过程中富 Si-Al 成分岩石中矿物消失的顺序为：白云母-钾长石-黑云母-斜长石-角闪石-石榴石-石英。在固+液区域内包含一系列矿物的消失曲线，最后矿物的消失线即为液相线-全熔线。因此，对于给定成分的岩石部分熔融相图主要由初熔线和液相线限定一个温度范围。威力认为区域变质作用的加深（增温、增压）必然导致部分熔融。给定成分原岩的变质相和矿物组合也可以根据所达到的温度、压力条件在部分熔融相图上确定。

图8.7(B)中说明含有2% H_2O的片麻岩在部分熔融过程中所产生流体相（熔体）的成分。威力指出，在部分熔融作用初期，当温度稍高于固相线温度以上时可以形成含饱和H_2O的熔体（H_2O-Saturated melt），对于富含水的变质岩该相出现的温度范围扩大，而对于贫水（只含有矿物结构水）的岩石则不能形成。当温度继续提高，熔出物增多则水成为不饱和的，称为H_2O不饱和熔体，其成分也更偏向基性。由图8.7(B)可以看出，花岗岩浆形成于30km深度以内，大约在650—1000℃范围内；高度发育的部分熔融作用可以导致形成巨大的花岗岩基。花岗闪长岩浆主要形成于地深20km以下；小于20km的深度上只有在1000—1100℃温度范围内才能形成花岗闪长岩成分的熔体。地壳源形成的英闪岩成分的岩浆只有在温度达1100℃以上才有可能。

威力将地壳岩石区域变质作用、混合岩化及花岗岩浆的形成，以及上地幔的部分熔融作用和玄武岩浆的形成综合为图8.8。并总结如下：

（1） 变质作用、混合岩化及花岗岩浆的形成主要发生在莫霍面以上，不超过35km的范围之内。而地幔物质的部分熔融作用导致玄武岩浆形成。

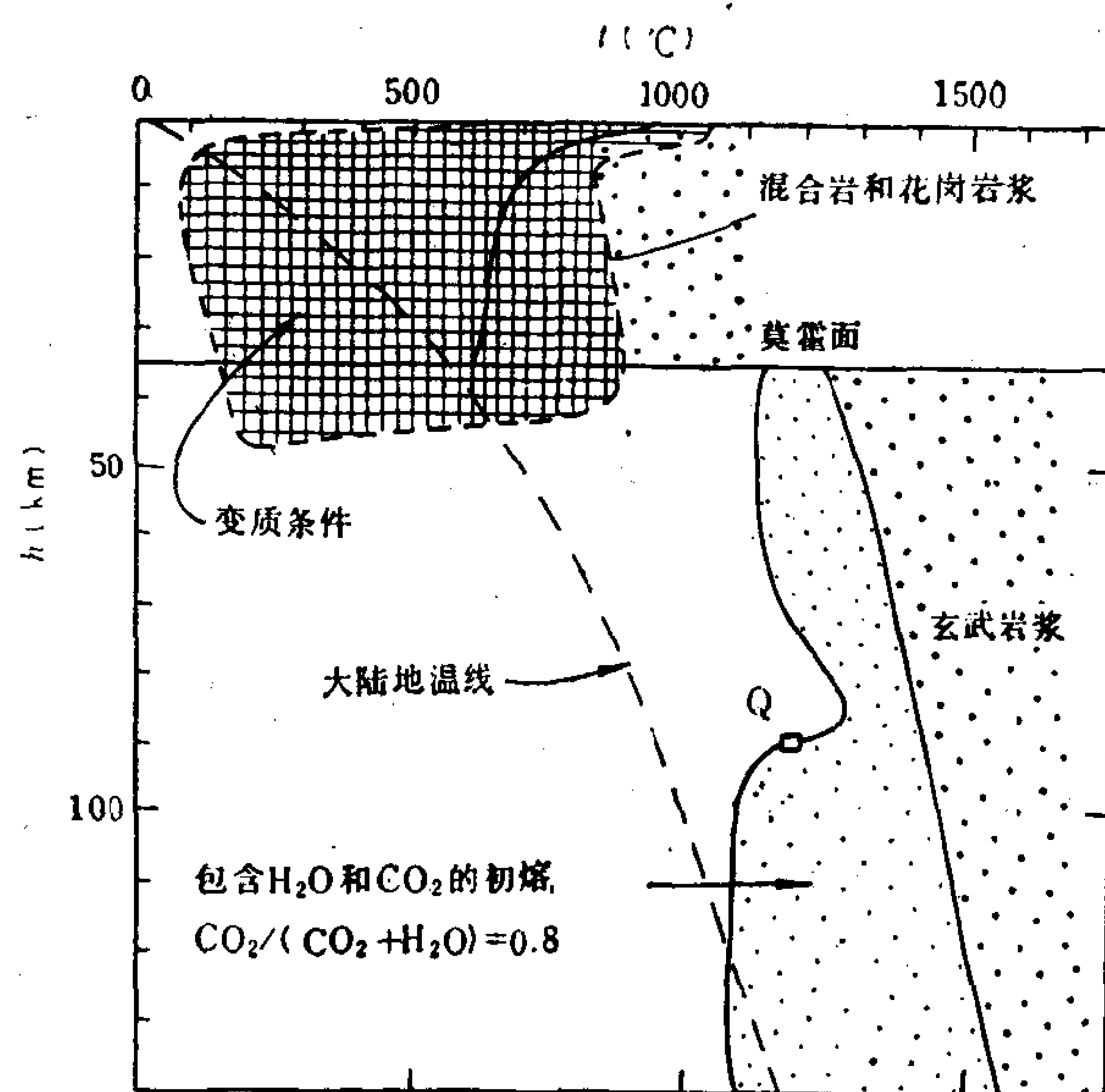


图 8.8 陆壳及下覆地幔中岩浆的形成与变质作用关系图

（据 Wyllie, 1983）

（2） 高度变质作用必然伴生部分熔融和混合岩化作用，而混合岩化的进一步发展则产生花岗岩浆。如图8.8，混合岩化正属于物质的部分熔融状态。由温度和压力控制的岩石的部分熔融程度决定岩浆的成分。

（3） 变质温度稍高于固相线以上时，可以形成含饱和水的熔浆，这种富SiO_2、K_2O和H_2O的液体上侵活动造成混合岩化及花岗岩化作用。

（4） 含有中等水含量的原始花岗岩熔浆可以由含长石—石英的地壳岩石在区域变质作用的温度下形成。在高压条件下在水不饱和的花岗岩浆液相面上石英和柯石英的稳定证明，花岗岩浆不可能直接来源于地幔拉斑玄武岩或俯冲洋壳的熔融产物。

南京大学地质学系（1984）三十多年来对华南几百个不同时代的花岗岩体进行了系统深入的研究，对华南花岗岩类岩石及有关变质岩和矿化作用的岩石学、地球化学特征、花

岗岩的成因、分类及与成矿的关系作了较全面的总结。提出存在三类花岗岩成因系列：即改造型花岗岩、同熔型花岗岩及幔源型碱性花岗岩的成因论点。在1984年出版的专著中提出，广义的花岗岩化包括交代作用（花岗岩化和混合岩化）和熔化作用（再生、重熔、同熔作用），这些作用都属于统一的部分熔融作用不同形式和发育程度的结果；在此基础上论证了花岗岩化或混合岩化不只发生在深变质带，而且可以发生在角闪岩相以至绿片岩相变质带；这些结论都有较充分的实际资料基础和理论依据。专著中详细讨论了地幔和下部地壳的去气、去碱、去硅作用及花岗岩化"岩汁"的成因；提出的岩浆——"岩汁"体系及其上侵，对上地壳的巨厚层地槽沉积物的改造模型与部分熔融理论一致，并能较好地解释大规模花岗岩基的成因问题。南大地质学系关于花岗岩化、混合岩化促使地层中成矿元素活化、转移、富集，以及通过多期、多阶段花岗岩的继承、演化导致成矿的理论，深化了对花岗岩成矿问题的认识。

8.2 硅酸盐熔体结构与岩浆的性质

岩浆的性质和地球化学行为与其化学成分，温度压力条件以及同围岩的反应特征有关，因此岩浆是个开放体系，从它形成到结晶固结的全过程构成一个复杂的演化系列。

8.2.1 硅酸盐熔体的结构与岩浆的化学性质

1．岩浆的化学成分　岩浆是多组分的硅酸盐体系，高温硅酸盐熔体对各种物质有很高的溶解能力，所以也可以看成是一种溶液。岩浆中主要的造岩组分为SiO_2、Al_2O_3、FeO、MgO、CaO、Na_2O和K_2O，占岩浆质量的90%以上；含量为1—0.1%的微量元素和稀有元素有：P、Mn、Ti、Zr、Ba、Sr、La、Y、Cr、Ni、Co、V、Rb、Li、Cs、Sc、W、Sn、Nb、Ce、Cu、Pb、Zn、Ga等。含量更低的有：Mo、Ge、Hf、Ta、Tl、Th、U、As、Br、I、Sb、In、Bi、Ag、Hg、Se、Te、Pd、Pt、Ru、Rh、Ir、Au等。

岩浆中的挥发性组分占有很高的比例，而且有非常重要的作用，其主要成分是H_2O和CO_2。一般认为岩浆中水含量不低于0.5—3%，不超过10—20%。其它挥发组分有：Cl_2、HCl、HF、S、SO_2、$B(OH)_3$、NH_3、CO_2、CO、CH_4、N_2、H_2、H_2S等。这些挥发组分在岩浆结晶和冷凝过程中大部分丧失、保留在岩浆中者其量极微。

不同类型的岩浆在主要造岩组分方面是相同的，只是这些组分的含量比例有所差别。但是在微量和挥发组分方面，不同类型岩浆可有较大的差异。因此，岩浆中的元素成分按其性质、存在形式和冷却过程中分离固结的方式可划分为三组：

1）以硅酸盐和铝硅酸盐为主体的包括常量和大部分微量亲石元素，形成各种聚合程度的复杂阴离子及简单阳离子存在。

2）亲硫重金属元素和亲铁元素，以金原子和金属硫化物分子溶解于硅酸盐熔体中。

3）挥发分，以活泼分子状态溶解于熔浆中。因此，在以离子液体为主体的硅酸盐熔体中，也存在有被溶解的金属原子和金属硫化物分子。在它们聚集的部位，熔体具有电子导电性，说明其内部存在着与金属键类似的连结，因此，可视为离子——电子液体。这决定着硫化物和一些亲硫金属熔体自硅酸盐熔体中的分离，即熔离作用。

总之，岩浆是一种复杂的、显微多相的、主要呈离子的液体，这种离子液体以硅氧四面体群聚态组为主体，同时含有相当数量的金属阳离子的氧化物多面体。此外，在硅酸盐

熔体中也存在有被溶解的金属原子和金属硫化物分子的电子液体。所以岩浆具有微观上非常不均一的结构。这种微观不均一性，在很大程度上决定着岩浆的分异过程，影响着岩浆的性质。

2．硅酸盐熔融体的聚合作用与结构模型　天然岩浆的主体成分是铝硅酸盐，岩浆过程的许多性质和作用都可以从铝硅酸盐熔体的基本微观结构特征得到认识；与此同时，存在于岩浆中的各种阴阳离子特别是挥发分组分也通过其对熔体基本结构的影响而改变岩浆的性质。实验证明：硅酸盐熔体同硅酸盐晶体一样，基本结构单元为Si—O四面体。Si—O四面体通过桥氧连结成各种形状、大小、复杂程度不同的阴离子结构团，叫做聚合作用。这种聚合阴离子团构成硅酸盐熔体的基本结构单位。从局部看，熔体结构类似于晶体结构，但总体上熔体中原子不呈空间上连续规则的排列。原子没有固定的晶格位置，阴离子团的位置随着原子的热运动而不断的改变。然而，在温度、压力、成分固定的情况下，熔体的平衡结构则是一个固定的可重现的函数。在硅酸盐熔体中，氧有三种结构状态，其含量比及分布是熔体聚合程度的标志：

a．桥氧—是连结两个Si—O四面体的氧，与两个Si^{4+}或取代Si^{4+}的四次配位阳离子相连，表示为Si—O—Si，或O^0。

b．非桥氧—是连结一个Si^{4+}和一个非四次配位阳离子的氧，表示为Si—O—Me或O^-。

c．自由氧—表示为Me—O—Me，或O^{2-}。

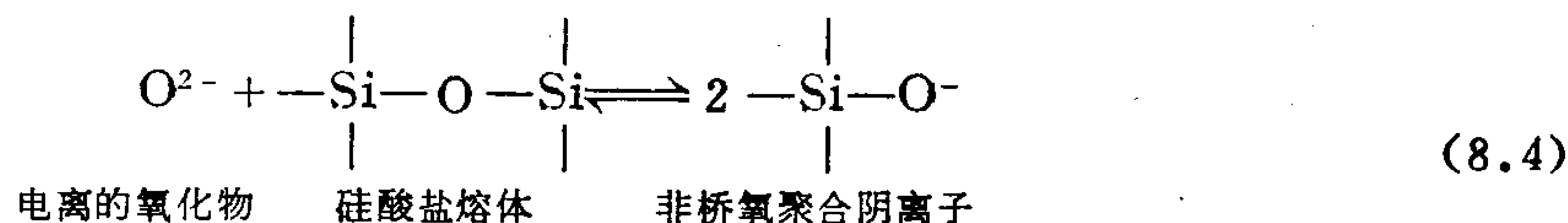
显然，熔体中桥氧的比例愈高，则其聚合程度愈高。在平衡时三种氧的比例由常数K决定：

$$K=(O^-)^2/(O^0)(O^{2-}) \tag{8.3}$$

K值愈大，则熔体聚合程度愈低，而K值又取决于熔体体系的混合自由能。

氧的三种结构状态的计算举例如下：

设有一个碱性氧化物（如CaO）和一个富含SiO_2的硅酸盐熔体混合。设氧化物在熔体中完全电离生成O^{2-}，反应式为$CaO \rightarrow Ca^{2+}+O^{2-}$，则生成的$O^{2-}$（自由氧）与硅酸盐熔体中的聚合阴离子反应并破坏其格架变成较低程度的聚合物，如下：



$$O^{2-} + -Si-O-Si- \rightleftharpoons 2\ -Si-O^- \tag{8.4}$$

上式写成氧物型反应为：$O^{2-}+O^0 \rightleftharpoons 2O^-$　　(8.5)

达到平衡时有：$K=a^2_{O^-}/a_{O^{2-}}\cdot a_{O^0}=x^2_{O^-}/x_{O^{2-}}\cdot x_{O^0}$

用摩尔浓度代替活度，则在二元体系中当给定K值和体系的化学组成时，氧的每种物型的浓度可以计算。当$K=0$时，则表示没有发生（8.5）反应，体系中“不存在”非桥氧。此时在硅酸盐熔体中只有“分子的”SiO_2和MeO溶液。这种状况在硅酸盐体系中是不存在的。一般K取>0的某一确定数，设$K=17$，按SiO_2浓度为0—100％摩尔，代入（8.5）式作图8.9。由图可见，当SiO_2的浓度增高时，O^0浓度增高，O^{2-}明显下降，按式（8.5）计算非桥氧的浓度变化呈一曲线，而$SiO_2=33.5\%$mol时出现一峰值。在K值取更大时，峰值更高。当体系中有更多的SiO_4单位分享共用氧，则形成更多更复杂的硅酸盐络阴离子，这一倾向反映了熔体中的聚合程度。在给定成分的熔体中，低的K值则有更多的桥氧，其聚合程度高于较大K值的熔体。

体系中氧的结构状态之间的变换反应的自由能变化：$\Delta G=-RT\ln K$

因为1molO^{2-}和O°反应生成2molO^{-}，生成每摩尔硅酸盐熔体的混合自由能为：

$$G_{混合}=-\left(\frac{O^{-}}{2}RT\ \ln K\right) \tag{8.6}$$

因此，K值是体系混合自由能的函数，后者则由构成体系组分的性质决定。

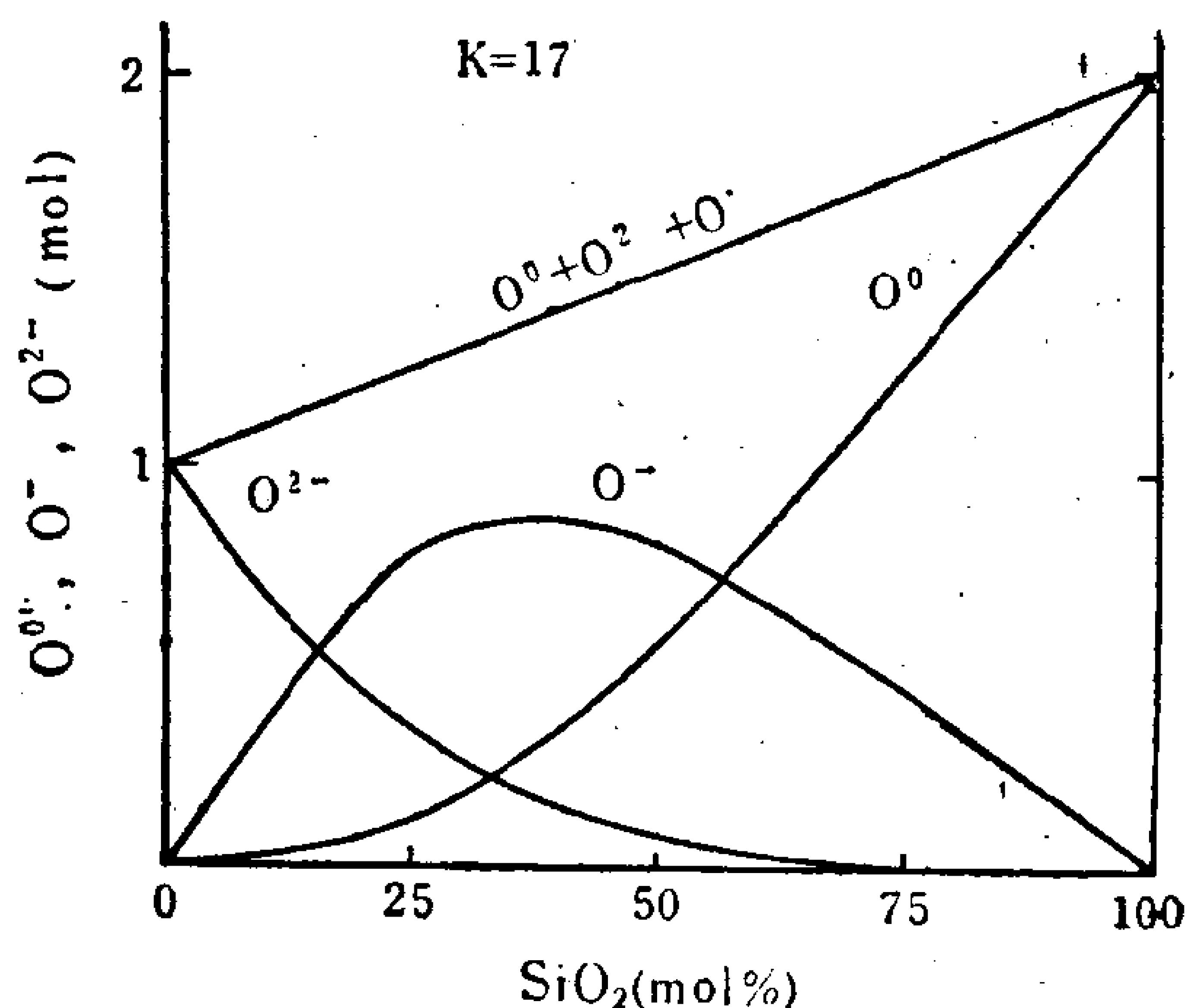


图 8.9 氧的物型(Species)与SiO_2摩尔百分数的关系，$K=17$
（据P. C. Hess, 1980）

每个四次配位阳离子所占有的非桥氧数用NBO/T表示，也是衡量聚合程度的尺度。该值愈低，聚合程度愈高。如对单四面体NBO/T＝4；链状结构NBO/T＝2；席状：NBO/T＝1；三维网为O。NBO/T值可以指示熔体中岛、链、席、网的含量比例，是总体聚合程度的度量。

体系中阳离子的种类及各种离子的浓度对聚合作用有重要意义。阳离子的电负性和电离势直接影响三种状态氧的比例和分布。电负性高的阳离子如Si、Al、Ti、P、C等聚合能力强；多为半径小、电价高、易与氧形成共价键，在熔体中与氧呈四次配位（位于四面体的中心）——称为造网元表（Polymer）；

电负性和电离势低的元素如：Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}等，有利于氧的极化而形成非桥氧，它们在熔体结构中位于各Si—O四面体之间，与非桥氧形成六次以上的配位结合，起着削弱聚合程度的作用，称为变网阳离子（modifier）。

一些阳离子的结构作用是可变的，取决于体系的化学环境，如Al^{3+}既可起造网元素的作用，也可起变网离子的作用。对变价元素，其高价离子电负性大可呈造网离子，而其低价离子电负性低常成为变网离子。

3．某些阳离子的结构作用

Al^{3+}　在硅酸盐熔体中有与Si^{4+}同样重要的结构作用。Al^{3+}同氧可形成两种配位结构：Al^{IV}和Al^{VI}，因此，它既可以取代Si^{4+}，形成（Si, Al)—O四面体，起造网阳离子作用；也可以分布于Si—O四面体之间的八面体配位中，起变网离子作用。在熔体中两种配位Al的相对比例取决于　①熔体中Al的总量；②起平衡电荷作用的阳离子的种类和含量；③Fe的影响，具有如下几种情况：

1）当Al^{3+}替代Si^{4+}形成（Si, Al)O_4时，要求有K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}等离子在结构中起平衡电荷的作用。当这类离子为半径大，电价低，电负性低的离子时，如Na^+, K^+等碱性离子，则Al^{3+}的造网作用加强，AlO_4^{5-}稳定；相反，体系中缺乏这类阳离子，则Al^{3+}倾向呈Al^{VI}态，起变网离子作用。

2）当Na/Al＝1（或K/Al＝1，$\frac{1}{2}Me^{2+}/Al=1$，下同）时，全部Al^{3+}进入四面体，全

部Na $\left(K,\ \frac{1}{2}Me^{2+}\right)$分布在四面体附近以平衡电荷。$Al^{3+}$和$Na^{+}$（或$K^{+}$，或$\frac{1}{2}Me^{2+}$）均为造网阳离子。

3）当Na/Al>1时，全部Al^{3+}与等量的Na^{+}为造网阳离子，多余的Na^{+}为变网阳离子。

4）当Na/Al<1时，与Na当量的Al^{3+}呈四次配位为造网阳离子，多余的Al^{3+}则为变网离子。此时，由于AlO_6中的Al—O键比AlO_4中的键弱，因此，熔体的粘度降低，其它物理性质也改变。

四面体配位的Al^{3+}(Al^{IV}）在熔体中不同聚合程度的阴离子（岛、链、环、席、网）之间的分配系数，与平衡电荷的不同阳离子类型有关：①当体系中富含Na^{+}，K^{+}等碱金属时，不论是否存在碱土离子，Al^{3+}都强烈的倾向进入聚合程度高的结构单元（三维网络）中。②当熔体中富Ca^{2+}，Mg^{2+}，而缺乏碱性离子时则Al^{3+}的这种倾向减弱，较均匀地分配到两种结构中。

Fe是岩浆中的常量组分，可以呈Fe^{2+}和Fe^{3+}两种价态存在。有重要的结构作用。

Fe^{2+}半径大，电负性低，在熔体中起变网离子作用。Fe^{3+}的半径中等，电负性低，与O^{2-}可以形成四次和六次两种配位结构。因此，Fe^{3+}在熔体中的结构作用与Al^{3+}相似，可以起造网离子和变网离子两种作用。

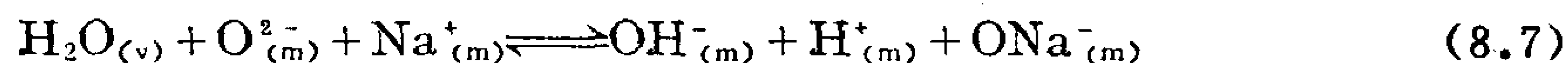
给定熔浆体系中Fe的赋存状态受各种离子的相对丰度的控制，由于化学键的牢固性：Si—O>Al—O>Fe—O，因此，进入四次配位结构的倾向性Si>Al^{3+}>Fe^{3+}。在平衡电荷作用时Fe^{3+}进入造网结构要比Si^{4+}，Al^{3+}要求更强的碱金属离子和更大的丰度。如牟逊（Mysen）认为只有碱金属离子能为Fe^{3+}进入四次配位结构平衡电荷。如果体系中$\Sigma Me^{+}=Al^{3+}$，则Me^{+}只能满足Al^{3+}进入造网结构，Fe^{3+}则只能起变网离子作用，只有$\Sigma Me^{+}>Al^{3+}$时，才有一部分Fe^{3+}呈造网离子。在过碱性岩浆中常见Fe^{3+}呈四次结构，称为铁硅酸盐。

铁在岩浆中的行为，包括铁的富集和分散首先受熔浆中f_{O_2}的控制，其次受碱性离子丰度的影响。O^{2-}和K^{+}，Na^{+}都是常量元表，因此控制铁的成矿和富集。总的讲Fe在大多数深成岩浆体系中起减弱聚合程度的作用。

Ti^{4+}、Nb^{5+}、Zr^{4+}、P^{5+}都具造网离子的性质，有各自的结构作用，总体讲它们减低熔体的聚合程度，降低岩浆的粘性。在熔融状态中这类元素的氧化物有较高的溶解度，但在岩浆冷却结晶过程中则难以进入硅酸盐矿物结构，而形成独立的结构网，即呈副矿物。

4．挥发性组分的结构作用

在铝硅酸盐，和$NaAlSi_3O_8$熔体中，H_2O的溶解机理可以表述为如下反应成（Burnham, 1979）：



$$H_2O_{(v)}+O^{2-}_{(m)}+Na^{+}_{(m)}\rightleftharpoons OH^{-}_{(m)}+H^{+}_{(m)}+ONa^{-}_{(m)} \qquad (8.7)$$

式中v为蒸气相，m代表熔体相。因此H_2O溶解于Al硅酸盐熔体中时，除H_2O与O^{2-}反应形成OH^{-}外，还有$H^{+}\rightleftharpoons Na^{+}$的交换反应，如图8.10示$H^{+}$，$Na^{+}$交换反应将进一步降低熔体中$H_2O$的活度和化学位。因而在中等压力下，$H_2O$在含有可以与$H^{+}$交换的阳离子的Al硅酸盐中的溶解度要大于不含这类离子的熔体。

如在不含Al硅酸盐的熔体中（如SiO_2熔体），H_2O的溶解过程是与熔体中桥氧（O^{0}）起反应，破坏桥键（Si—O—Si），导致去聚合作用，反应如下：



$$H_2O_{(v)}+O^{0}_{(m)}\rightleftharpoons 2OH^{-}_{(m)} \qquad (8.8)$$

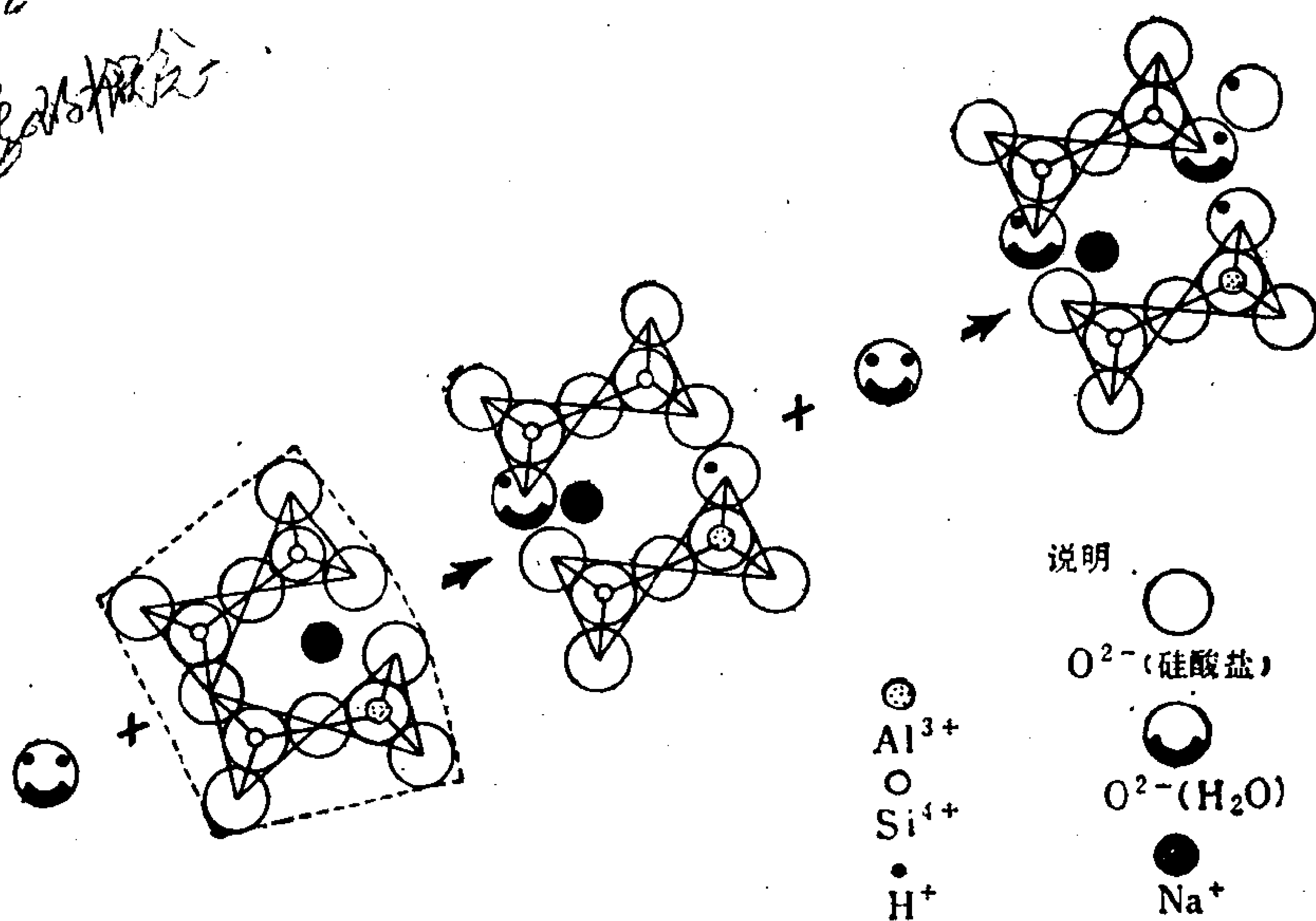


图 8.10 H_2O溶解于$NaAlSi_3O_8$熔体反应机制图解
(据 Burnhom, 1979)

总之，H_2O在硅酸盐熔体中的作用是破坏桥键，降低桥氧的活度，减弱熔体的聚合程度，如图8.10。从而大大的降低熔浆的粘度，使熔体—矿物平衡体系中不同聚合程度的矿物首晶区之间的界线移向富SiO_2的方向。

CO_2在硅酸盐熔体中的溶解机理可以表述为如下反应：



$$CO_{2(v)} + O^{-}_{(m)} \rightleftharpoons CO_{3}^{2-}{}_{(m)} \quad (8.9)$$

因此，CO_2的结构作用与H_2O不同，其溶解机制是与非桥氧起反应形成熔融状的CO_3^{2-}离子。岩浆中也含有部分CO_2气相，但在高温体系中溶解度极低。因此，在含有非桥氧的硅酸盐体系中，加入CO_2的反应将使体系的非桥氧量减少，降低NBO/T的值。在熔浆—矿物平衡体系中使聚合程度最低的矿物首晶区缩小，使共存的熔体中增加了低聚合程度的组分。

H_2O与CO_2不同的结构作用，使它们在岩浆形成和演化中起着完全不同的影响。在富含H_2O的硅酸盐熔体中富含Ab、Or、An、Q_2等高聚合程度的组分；在H_2O作用下地幔橄榄岩部分熔融产生石英拉斑玄武岩浆。而相反在CO_2加入熔体后，使熔体富含Fo、En、Di等组分；在富CO_2挥发份参加下地幔物质部分熔融产生贫硅的碱性玄武岩浆，金伯利岩浆及碳酸盐岩浆。

8.2.2 岩浆的基本物理和化学性质

岩浆的物理性质和化学性质与岩浆的化学成分及所处的温度、压力条件有关。进一步又影响着岩浆的流动性，上侵以及矿物形成中质点的扩散、结晶与成核作用等。

1．岩浆的粘度　岩浆是一种粘稠的物质，它的流动是缓慢的。决定岩浆粘度的因素则是岩浆的成分、结构及温度和压力等。一般情况是，岩浆熔体中硅氧四面体的聚合程度愈高，岩浆的粘度也就愈大，因而也就愈难流动。在酸性岩浆中（SiO_2含量高），硅氧四面体聚合程度高，类似长石和石英中的硅氧四面体的架状结构，因此酸性的花岗岩浆的粘

度高。相反，在基性的玄武岩浆中硅氧四面体的聚合程度低，甚至有时呈类似硅氧四面体几乎没有聚合的岛状硅酸盐结构，故粘度比较小。所以，在岩浆成分中，对粘度影响最大的组分是SiO_2。此外，Fe、Mg、Ca、Sr、Ba、Li、Na、K、Rb等金属的含量愈高，岩浆的粘度也就愈小。其中Fe、Mg、Ca等对粘度所起的影响大于Na、K、Rb。因为H_2O使硅氧四面体中的氧成为$(OH)^-$，从而降低了岩浆的粘度。因此，岩浆喷溢时，由于其中的H_2O大量地逃逸，岩浆的粘度和熔点就会大大地增高。

一般情况下，岩浆的粘度随压力的增大而增大，随温度的增高而减小。所以随着岩浆的冷却，岩浆变得更粘稠。如对夏威夷火山喷出的拉斑玄武岩熔浆的测定结果，近喷气孔的粘度约为30Pa·s；远离喷气孔为3000Pa·s，流纹岩熔浆的粘度约为10^7—10^{10}Pa·s。

岩浆的粘度对成岩和成矿影响很大。粘度决定岩浆的流动性，对岩体的侵入能力及岩体的产状都有影响；另方面粘度也决定着岩浆内部质点活动能力，粘度大的酸性岩浆质点活动困难，不利于分异作用和成矿物质的集中，相反基性岩浆分异作用强，有利于成矿元素的富集。

2．赫斯酸—基理论：岩浆的酸性和基性　在给定的温度、压力和化学组成的情况下，当各种氧物型（Species）在结构中的分布使熔体的自由能达到最低时，该硅酸盐熔体达到结构平衡。如果把相同p、T条件下MeO和SiO_2液相作为标准态，则其溶液相自由能为：

$$\Delta\bar{G}=\Delta\bar{H}-T\Delta\bar{S}=-\left(\frac{O^-}{2}\right)RT\ln K \tag{8.10}$$

式中$\Delta\bar{H}$和$\Delta\bar{S}$分别为摩尔焓和摩尔熵。为了确定硅酸盐熔体的聚合状态，必须找到该自由能改变量以及K值与熔体阳离子的某些可测量的性质之间的定量关系。

赫斯提出借用酸—基理论概念是有用的。用于熔融硅酸盐中关于“基性”的定义可以有几种理解，并且是分歧的。赫斯（1979）提出硅酸盐熔体的“基性”标明氧原子的状态及其提供负电荷给予一个金属离子的倾向性。由此，氧为“基”，阳离子为“酸”（按路易斯化学概念）。氧提供负电荷给予某一阳离子的能力取决于周围阳离子的作用。当氧处于自由氧离子态，而完全脱离开相邻阳离子的作用时，其基性最强，氧的这种状态是不稳定的。然而，当它处于低电负性阳离子的低配位状态时，则很接近其强基性态，即此时配位阳离子在其键中具有最弱电子亲合力。因此，当氧处于低电负性阳离子，如Rb^+、K^+或Ca^{2+}等的配位中时，则氧和其熔融氧化物的基性强。当氧处于具高电负性的阳离子如Si等的配位之中时，其基性则大为减弱，原因是由于形成共价键氧有较多的电荷引向Si原子。在这个意义上桥氧的基性比非桥氧要弱，非桥氧是由低电负性阳离子的配位结构提供的。

形成非桥氧伴生的热效应$\Delta\bar{H}$可以认为是由于非桥氧向Si原子更靠近所产生的能量（Charles, 1969）。硅酸盐晶体中非桥氧的Si—O(nbr）键实际上比桥键Si—O(br）要短（Gibbs et al, 1972）。根据酸—基理论，非桥键Si—O距的缩短是由于氧原子电子层发生趋向硅原子，而氧原子核疏远了硅原子的极化。这样，相对于桥氧Si—O键（br）非桥氧Si—O键（nbr）强化了，而相对于自由Me—O多面体键（fr）非桥氧Me—O键更削弱了。当此种作用总的焓变为放热性质时，则是Si—O(nbr）强化热效应可以补偿Me—O(nbr)键热效应而有余。非桥氧键在具有低电负性阳离子的配位结构中最稳定。因此，当向SiO_2熔体内加入“弱”阳离子氧化物时，导致氧的极化，其原因是因下列反应：



$$O^0+O^{2-}=2O^- \tag{8.11}$$

而形成非桥氧，由此使熔体相更趋稳定。

以上理论曾通过对比偏硅酸盐（$MeSiO_3$）和正硅酸盐（Me_2SiO_4）结晶生成热而进行检验，其中晶态氧化物MeO和SiO_2做为标准态，设以形成偏硅酸盐为例，其形成热为 $\Delta \overline{H}^f_{MSiO_3}$，有：

$$Fl_{MeSiO_3} - \overline{H}_{MeO} - \overline{H}_{SiO_2} = \Delta \overline{H}^f_{MeSiO_3} \tag{8.12}$$

式中的焓变量是由转化一个桥氧和一个自由氧变为两个非桥氧，反应式为：$O^0 + O^{2-} \rightarrow 2O^-$。

正硅酸盐的生成热是由于两个O^0和两个O^{2-}转化为4个O^-所获得的。根据这一模型可以得出一个独立构造系列的生成热将取决于阳离子从氧吸引电子的能力，即其电负性。

文献中已给出了几个电负性表，但与此同时，电负性与硅酸盐生成焓的对比资料则很缺乏。阳离子吸引电子能力的一个直接度量是它的电离势。然而，电离势是在原子处于气态时测得的，它不等于离子在成键作用中对电子的吸引力。尽管如此，牟里肯和波林（Mulligan和Pauling）等给出的平均电离势和电子亲合能（反应式为：$x + e^- \rightarrow x^-$）具有与电负性关系最密切的性质。

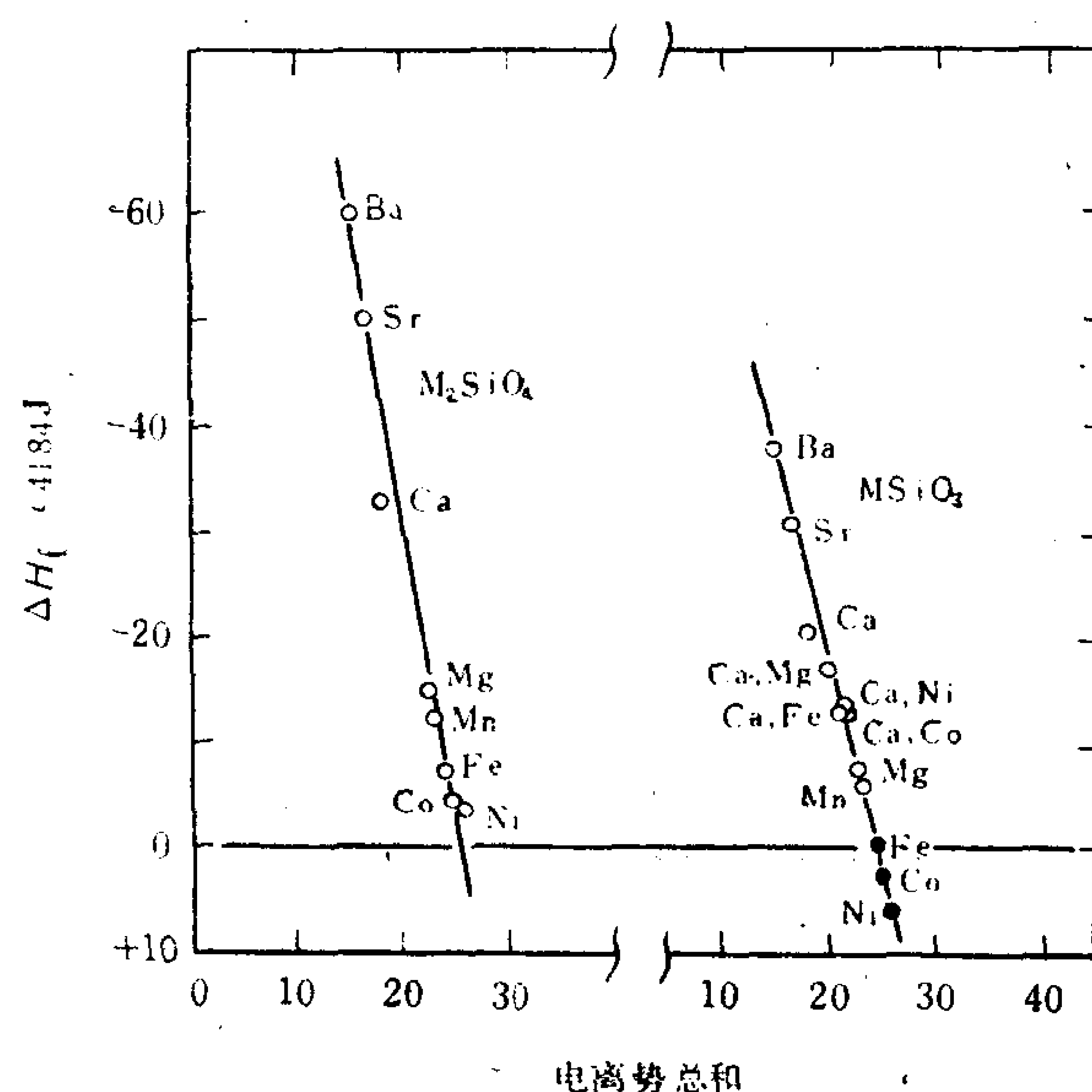


图 8.11　二价离子形成硅酸盐的生成热对第一、二电离势之和作图

$T = 986K$（据Navrotsky 1976）

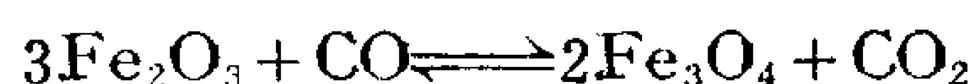
某些二价阳离子由其氧化物形成偏硅酸盐和正硅酸盐生成热对第一、第二电离势加和值的图解绘于图8.11中。图中直线显示与赫斯酸一基模型相吻合的结果。在每一种矿物系列中伴随形成非桥氧键所产生的生成热的降低，其阳离子的电离势增高。赫斯指出这种吻合性还不能完全证明上述模型的正确性，考虑到反应中还包含了离子性和共价性键型变化所引起的能量的改变在内，图中直线所表达的关系可能是简化了的。但是从相对变化关系上是清楚的，如图$\Delta H_f = 0$是一个矿物稳定性界线，对正硅酸盐说，所有二价阳离子的正硅酸盐生成$\Delta H_f < 0$，自然界都是稳定的；但对偏硅酸盐矿物：Fe^{2+}(24eV)、Cu^{2+}(25eV)、Ni(26eV)和Zn^{2+}(27eV)，离子的偏硅酸盐生成$\Delta H_f > 0$，因此它们在自然界是不稳定的。其特征是离子的电离势>24eV。

阳离子的电离势是考虑熔体结构特征的重要性质，但不是唯一的。波林（Pauling，1960）曾指出，离子的电价和半径对离子化合物的结构有强烈的影响。这里可以看出熔融体中化合物的结构与固相中有某些类似的结合规律。因此，赫斯提出阳离子的电离势和电负性是估计熔体聚合状态的有用的参数。总体讲，含有具高电离势和电负性阳离子的熔

体比富含低电离势离子的熔体有更高的聚合状态，其熔浆具更强的酸性。赫斯的酸一基理论从氧的结构状态出发阐述熔体的聚合程度和酸一基性，并从其中所含阳离子的电负性和电离势值进行相对估计。

3．岩浆的氧化-还原条件　根据岩浆岩的矿物中，Fe^{2+}往往多于Fe^{3+}，其它金属离子的电价都较低（Co^{2+}、Ni^{2+}、V^{3+}、Cr^{3+}、Mn^{2+}等）以及基本不见岩浆成因的硫酸盐（含S^{6+}），可以得出如下结论：岩浆作用是在还原的条件下进行。

岩浆介质氧化-还原电位的主要影响因素是：①Fe^{2+}离子和Fe^{3+}离子的相对含量。铁是岩浆中含量最大的变价元素，Fe^{2+}/Fe^{3+}比值是判断岩浆介质氧化-还原条件的重要指标。②气态组分CO、CH_4、H_2以及CO_2、H_2O等的相对含量。CO、CH_4和H_2在岩浆中是主要的还原剂：

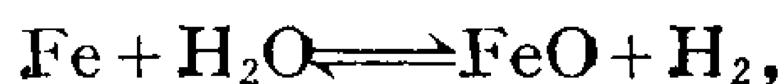


$$3Fe_2O_3 + CO \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + CO_2$$

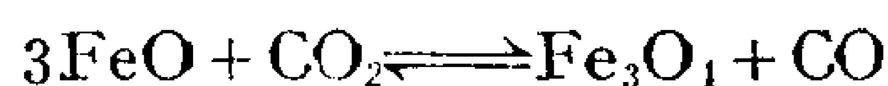


$$3Fe_2O_3 + H_2 \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + H_2O$$

反之，H_2O和CO_2则起一定的氧化作用



$$Fe + H_2O \rightleftharpoons FeO + H_2,$$



$$3FeO + CO_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4 + CO$$

因此，岩浆富含CO、CH_4与H_2时，则环境比较还原；富含CO_2与H_2O时，则环境相对氧化。

同在水介质中的情况类似，在碱度高的岩浆中许多元素氧化-还原反应的氧化-还原电位（Eh）都较在酸度高的岩浆中相同反应的Eh为低。因此，在碱度高的岩浆中有些元素更易被H_2O、CO_2，特别是O_2等所氧化，而处于高价态。例如，高碱度的钠质火成岩类的霞石正长岩，不仅富铁（Fe_2O_3+FeO=6.97%），而且Fe^{3+}（4.89%）大大超过Fe^{2+}（2.08% FeO）。

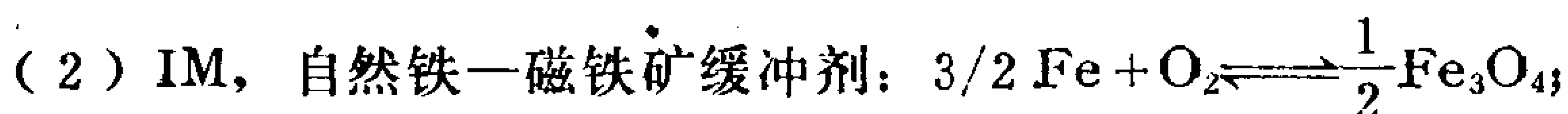
岩浆的氧化-还原条件是重要的物理化学参数，体系中氧的多少最终控制各种平衡反反应的过程，如Fe在岩浆结晶分异作用中的分散和富集主要受氧的控制。岩浆的氧化-还原条件通常用氧逸度衡量。据一些资料报导岩浆中的氧逸度可变化于10^{-80}—10^{-10}范围内。

岩浆的f_{O_2}可以用直接取样测定火山气体中的CO_2含量法确定；同时也可应用测定岩浆和矿物中变价元素如Fe、Mn、Eu等的相对含量应用理论公式计算。尤格斯特和万斯（Eugster, Wones, 1962）提出氧缓冲剂法估计岩石和矿物形成的f_{O_2}。其基本依据是变价元素的平衡反应受f_{O_2}控制，在一定范围内通过体系中氧化-还原反应的移动来缓冲f_{O_2}的变化。很显然，体系中丰度高的变价元素的缓冲效应最强。

尤格斯特和万斯提出七种氧缓冲剂，可以用于估计岩浆不同的f_{O_2}水平、如下：



（1）IQF，自然铁—石英—铁橄榄石缓冲剂：$2Fe + SiO_2 + O_2 \rightleftharpoons Fe_2SiO_4$；



（2）IM，自然铁—磁铁矿缓冲剂：$3/2\,Fe + O_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}Fe_3O_4$；



（3）IW，自然铁—方铁矿缓冲剂：$2Fe + O_2 \rightleftharpoons 2FeO$；



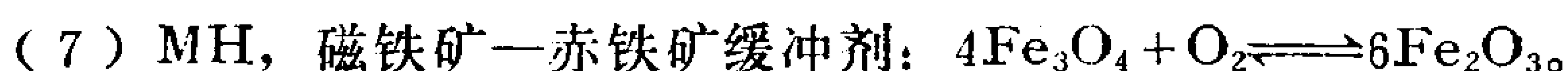
（4）WM，方铁矿—磁铁矿缓冲剂：$6FeO + O_2 \rightleftharpoons 2Fe_3O_4$；



（5）FMQ，铁橄榄石—磁铁矿—石英缓冲剂：$3Fe_2SiO_4 + O_2 \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + SiO_2$；



（6）NB，自然镍—绿镍矿缓冲剂：$2Ni + O_2 \rightleftharpoons 2NiO$；



（7）MH，磁铁矿—赤铁矿缓冲剂：$4Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6Fe_2O_3$。

以上各反应大体按f_{O_2}由低到高的顺序排列，反应中只出现一种流体相O_2，因此各反

应都是受体系的f_{O_2}控制的。应用常规热力学方法计算各反应的平衡常数：$K=1/f_{O_2}$代入化学反应等温方程得：

$$\ln f_{O_2}=\Delta G_T^{\circ}/RT \qquad (8.13)$$

给定不同的温度，计算出相应的反应吉布斯自由能ΔG_T°，代入（8.13）式，可以计算出各缓冲剂反应 f_{O_2}-T 的理论曲线，如图8.12示。图中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ分别为各种铁矿物稳定的氧逸度范围（据周珣若、王方正，1983）。由图可见，岩浆中随氧逸度由低到高变化形成岩石时，有自然铁、方铁矿、磁铁矿-铁橄榄石、赤铁矿组合的变化顺序。同时由于铁是宏量组分，在液体中f_{O_2}变化幅度不很大的情况下，通过缓冲反应两侧矿物的平衡移动（形成矿物量的多少）抵销f_{O_2}的变化使之保持相对的稳定。

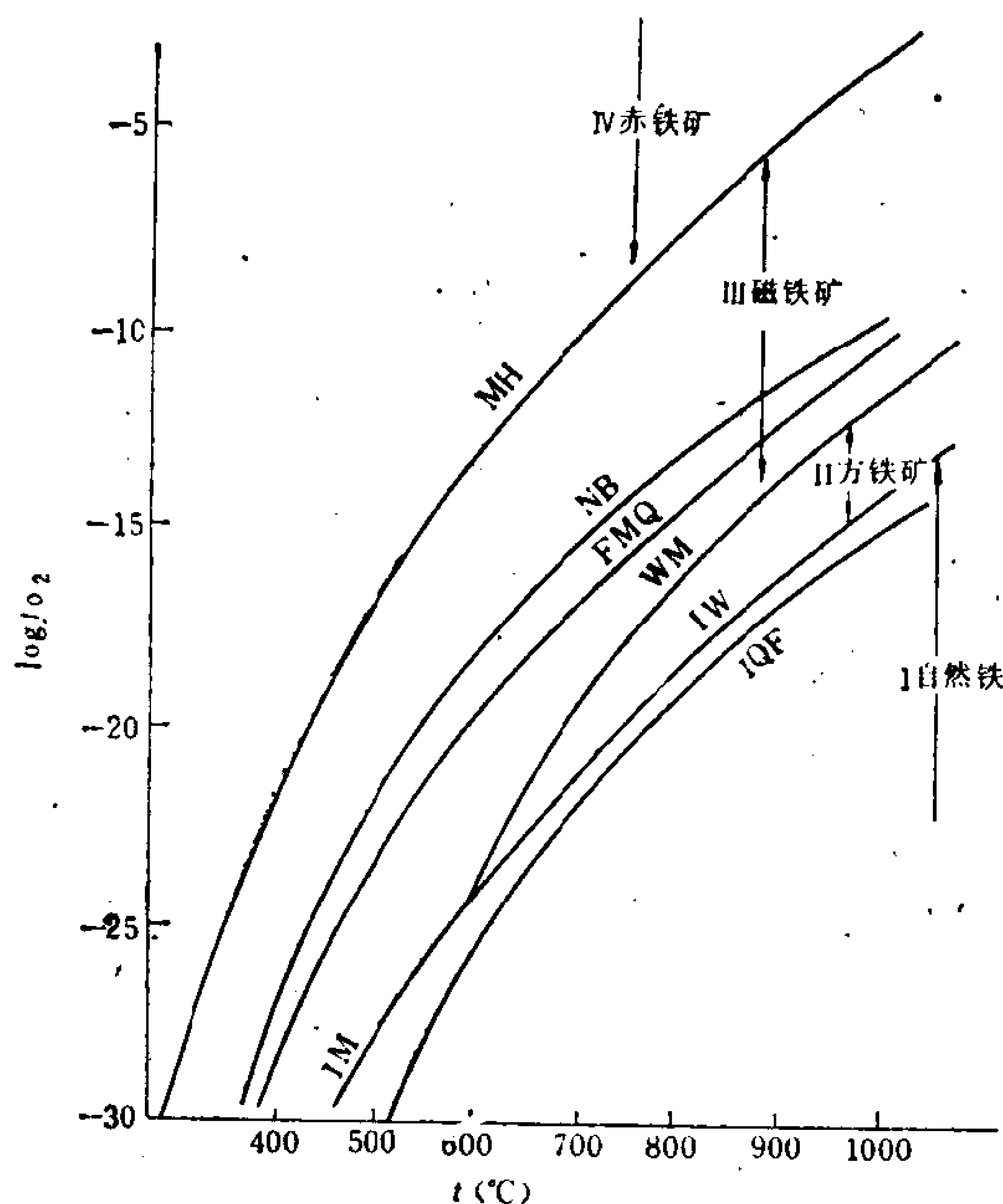


图 8.12　氧缓冲剂$\lg f_{O_2}$-T图解

（据尤格斯特和万斯，1962）

实际应用时可根据岩石中出现的矿物组合如磁铁矿-铁橄榄石，磁铁矿-赤铁矿等，以及成岩温度用计算或投点法求平衡氧逸度。还可以根据黑云母、钛铁矿等矿物成分根据专门的相图求成岩氧逸度。

8.2.3 硅酸盐熔融体系平衡的热力学计算

天然岩浆是一个极其复杂的体系，对它的性质和热力学行为，目前还不能进行精确的定量计算。近年来，围绕硅酸盐熔体体系进行了大量简化模型的热力学计算和实验，结果表明，熔融体系组成的微小变化都会使平衡受到明显的影响。自然岩浆作用是开放体系，其演化历史受多种因素的控制；简化模型的热力学计算和实验有助于研究各种因素的作用方向，从理论上加深了对熔融体系地球化学的认识。

1．单组分体系的熔融作用　考查一个纯矿物相与其组成相同的熔体的平衡关系：如10^5Pa、1890℃时纯镁橄榄石。设纯镁橄榄石与其熔相呈平衡，则有（据Wood等，1978）：

$$\mu^{\ominus}_{Mg_2SiO_4,晶体}=\mu^{\ominus}_{Mg_2SiO_4熔体} \qquad (8.14)$$

如果改变体系的温度和压力，则两相之间的平衡只能在两相间化学位的改变是相等的条件下才能保持：

$$d\mu^{晶体}_{Mg_2SiO_4}=d\mu^{熔体}_{Mg_2SiO_4} \qquad (8.15)$$

因为化学位可以用下式的体积和熵的函数表达：

$$d\mu_i^{d}=\bar{V}_i^{d}dp-\bar{S}_i^{d}dT \qquad (8.16)$$

将（8.16）式代入（8.15）式得：

$$\bar{V}^{ol}_{Mg_2SiO_4}dp-\bar{S}^{ol}_{Mg_2SiO_4}dT=\bar{V}^{熔体}_{Mg_2SiO_4}dp-\bar{S}^{熔体}_{Mg_2SiO_4}dT \qquad (8.17)$$

经整理后得克劳修斯—克拉珀龙方程：

$$\frac{dT}{dp}=\frac{\Delta V_m}{\Delta S_m}=\frac{T_m\Delta V_m}{\Delta H_m} \tag{8.18}$$

式中T_m、ΔH_m分别为熔点和熔化热，ΔV_m和ΔS_m是熔融时体积改变值和熵改变值。

大部分硅酸盐矿物的液相的体积和熵值大于固相，所以ΔV_m和ΔS_m值是正值，则按式（8.18）dT/dp为正值。说明硅酸盐矿物的熔点随压力增大而提高。图8.13为镁橄榄石、顽火辉石和透辉石实验测定的熔融曲线。

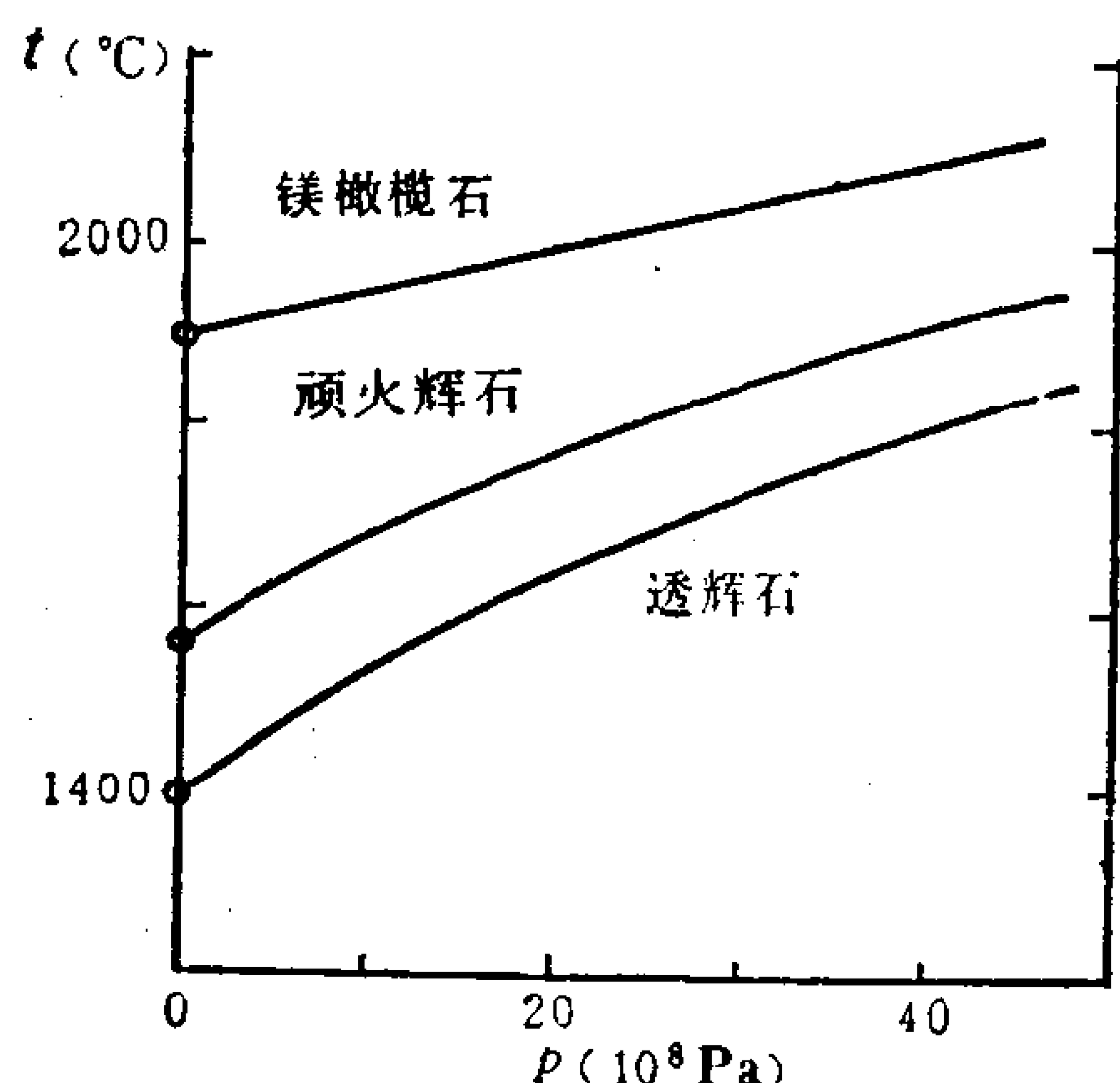


图 8.13 压力对硅酸盐熔融温度的影响（引自伍德，1976）

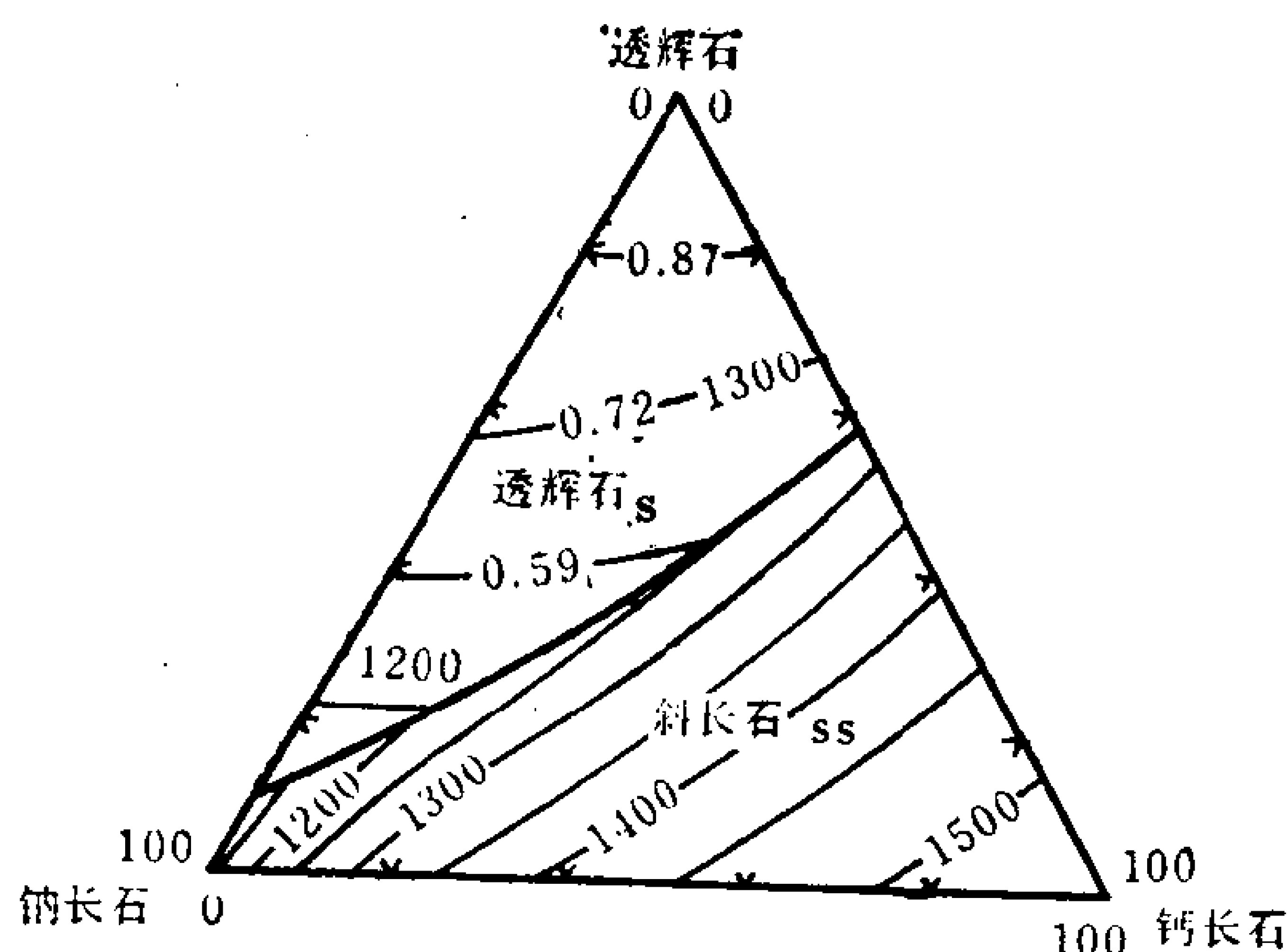


图 8.14 透辉石-钠长石-钙长石体系图（引自伍德，1976）

2. 晶体-液体平衡及混入组分的影响 在多组分体系中，混入组分对平衡的影响可应用各共存相间活度的变化计算。混入组分的影响基本仍可区分为形成固溶体的和形成共结物的两种情况（见第8.1.1节）。

设在多组分熔体中发生橄榄石固溶体结晶，其平衡条件可通过下述方法确定。将(8.14)式变换后有：

$$\mu_{Mg_2SiO_4\cdot Ol}+RT\ln a^{ol}_{Mg_2SiO_4}=\mu_{Mg_2SiO_4\cdot mel}+RT\ln a^{mel}_{Mg_2SiO_4} \tag{8.19}$$

经过整理后（8.19）式变为：

$$\ln\frac{a^{mel}_{Mg_2SiO_4}}{a^{Ol}_{Mg_2SiO_4}}=-\frac{\mu_{Mg_2SiO_4\cdot mel}}{RT}+\frac{\mu_{Mg_2SiO_4\cdot Ol}}{RT} \tag{8.20}$$

因

$$\frac{\mu_i}{RT}=\frac{H_i}{RT}-\frac{S_i}{R} \tag{8.21}$$

将（8.21）式代入（8.20），对温度T取偏微商，整理后，对T_0到T求积分得：

$$\ln\left(\frac{a^{mel}_{Mg_2SiO_4}}{a^{ol}_{Mg_2SiO_4}}\right)=\frac{1}{R}\left[(\Delta H_{T_0}-\Delta C_pT_0)\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)+\Delta C_p\ln\frac{T}{T_0}\right] \tag{8.22}$$

（8.22）式是矿物从多组分熔体结晶和形成固溶体结晶时凝固点下降的计算公式。该式表达的基本关系与克劳修斯—克拉伯龙方程（8.18）类似。如果假设ΔH_{T_0}和ΔC_p是已知的，则矿物结晶的温度T是该组分在熔体中的活度，以及晶出的矿物中组分的摩尔分数的函数（活度比值的自然对数）。由（8.22）式可以看出，由于体系中混入成分的加入，使形成的矿物相和熔体相中的组分活度减小。为了在恒压下使体系晶体-液体保持平衡，温度一定要降低。如果某组分在两个相中的活度（a_i^{mel}和a_i^{ol}）、T_0、ΔH_{T_0}和ΔC_p为已知，则可应

用（8.22）式计算体系中该组分的晶体-液体平衡相图。

以透辉石-钠长石-钙长石体系为例说明（8.22）式的应用，如图8.14示。该体系可以近似地看成玄武岩岩浆的结晶相图，同时设$a^{di}_{CaMgSiO_6}=1$，进行计算。

纯透辉石熔点为1392℃(T_0)，$\Delta H_{T_0}=77404$J/mol，并近似取$\Delta C_p=0$。将已知数代入(8.22)式，得：

$$\ln\left(\frac{a^{mel}_{di}}{1}\right)=\frac{1}{R}\left[77404\left(\frac{1}{1664.7}-\frac{1}{T}\right)\right] \tag{8.23}$$

由式（8.23）可以计算出当熔体中d_i活度改变时，透辉石的晶出温度T。相反，熔体中透辉石组分的活度可以在所要求的任何温度时求出来。如：

当 $t_1=1250℃$，$a^{mel}_{di}=0.59$，

$t_2=1300℃$，$a^{mel}_{di}=0.72$

$t_3=1350℃$，$a^{mel}_{di}=0.87$

作图，求出硅酸盐熔体中组分的活度-组成关系图（图8.14）。

8.3 岩浆的不混溶性及液态熔离作用

8.3.1 液态熔离作用

1. 岩浆物质的分异　硅酸盐熔浆也同其它液态物质一样，是一种良好的熔剂，在高温高压条件下能够溶解几乎所有的自然化合物，形成成分复杂的岩浆体系。实验表明，在1900℃以上，硅酸盐熔体可以溶解比自然岩浆组成高得多的硫化物、氧化物和挥发分。因此，在高温高压条件下自然岩浆溶有的物质是不饱和的，而冷却、减压、与围岩的反应则会大大降低物质的溶解度并使之晶出或分离。另一方面，硅酸盐熔浆是一种离子液体，对各种化合物的溶解度明显不同；形成离子键的化合物在其中有更高的溶解度，特别是那些能够参加硅酸盐和铝硅酸盐聚合络离子团的造网元素和变网元素对硅酸盐液体有更大的亲合性，而具有共价键为主的硫化物、硒化物、砷化物，以及岩浆挥发分形成的分子化合物在岩浆中溶解度则较低。因此，可以予测这类组分对体系的温度、压力条件变化最敏感，较早从硅酸盐熔融体系分离，称为岩浆分异作用。在冷却、减压，以及与围岩反应过程中，岩浆物质通过三种主要方式分异。液—液两相，液—固相和液—气相，如下：

1）熔离作用：岩浆分离成两种互不相溶的液相，通常可能是硫化物+硅酸盐两相，或为富硅加富铁的两种硅酸盐熔体。

2）结晶分异作用：晶出矿物和残余熔浆两相。

3）挥发分的分离：岩浆活动过程中始终有挥发分逸出，在压力突然降低，或温度下降到临界点以下时会有集中的挥发分分离。

三种分异方式中，各分裂成两个共存的相，由丰度高的组分构成某一相的主体，如熔离硫化物相的主体是FeS；挥发分相的主体是H_2O等。而在每一次分异作用中，所有其余微量组分都在共存相间分配。元素根据各自的性质在共存相间发生不均匀分配，在已知温度条件下平衡时，分配有定量关系。如在岩浆液态熔离作用中分离出以FeS为主要成分的硫化物相中Cu、Ni、Co等富集。这样，具有复杂成分的岩浆经过多次分异作用，形成化学成分各不相同的岩石和各种分异物。

2. 岩浆的不混溶性　地核和地幔物质的分离可能是地球内部物质的第一次大规模的分异作用，其主要原因是金属硫化物与超镁铁质岩浆之间的不混溶性。梅迪莫斯特（Midlemost,1985）指出，在岩浆冷却或升温过程中都可能出现不混溶性现象，使液态富金属的分离物与硅酸盐相清楚地分开。液态硅酸盐、氧化物和硫化物相之间的不混溶性被洛德（Roedder,1979）用实验法所证实。在许多野外地质观察中发现了岩浆不混溶作用产物，如在许多硅酸盐侵入体中存在的硫化物层、球状团块或滴球体；如加拿大肖德贝里，南非的印塞兹洼（Insizwa），和东格陵兰的斯盖嘎侵入体等。近年来报导，在月岩和花岗岩类岩石中（Roedder，1976，1979）也发现有液态熔离现象。岩浆不混溶性可能是岩浆分异作用中较常出现的机制。

3. 液态熔离原理　K_2O-FeO-Al_2O_3 体系的熔离平衡，其端元组分三角相图为：白榴石-铁橄榄石-石英系，如图8.15。

图中表示在富碱和铝的成分区出现一个低温（$t=1100$℃）熔浆不混溶区，称为附加不混溶区；因为在该体系高温态时曾发生熔离两液相的现象（如图8.15a，该区位于三角图解的FeO-SiO_2边上，温度约1700℃）。稳定低温液相线的上界面由高温点C向低温点D陡斜下降。图中一条A-A′虚线是横穿熔离液相区的温度为1180℃的上界面等温线。与不混溶区相邻的各区的结构特征示于图两侧的T-X剖面图中（G-F和H-I线）。

以上是Roedder(1951，1978）的实验结果。为了对比，把月球玄武岩及斯盖嘎浸入体样品进行类似的熔融实验得到了相近的两液相不混溶区。

由以上资料可见，岩浆的不混溶性主要因为某些物质在硅酸盐熔体中的有限的溶解度。多数情况属于，这些组分化学性质与硅酸盐有明显差别，如硫化物熔体、氧化铁、氟化物等。在一定温度下这些组分的浓度超过硅酸盐熔体的溶解度，便出现液态熔离。以图

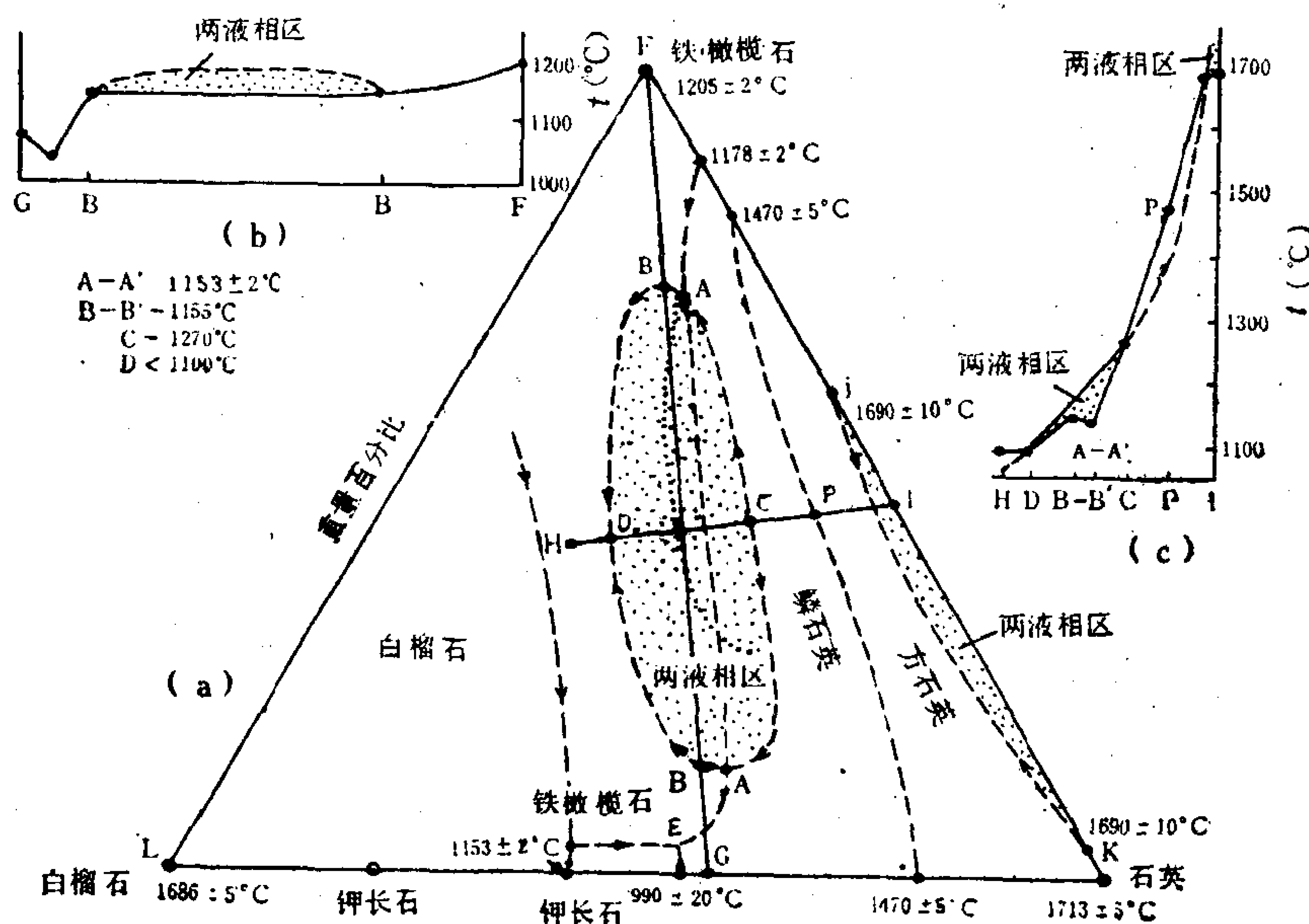


图 8.15　白榴石-铁橄榄石-石英不混溶体系

$p=1\times10^5$Pa

（据Roedder，1978）

8.15为例：K_2O-FeO-SiO_2体系中FeO与K_2O-SiO_2性质差别较大，当FeO(mol数）>50%和<10%时都可以互溶于相应的相中，只有在FeO=10—50%摩尔数的范围内两液相不相溶。除受浓度影响外还受温度限制，如图8.15(b)，当t>1200℃时，熔体的溶解能力强，形成均匀的液相；t<1000℃时体系固结晶出，而在t=1200—1000℃之间存在不混溶性。因此，两液相不混溶性只出现在一定的温度和成分比范围内。

8.3.2 岩浆硫化物熔离作用与铜镍硫化物成矿地球化学

1. 岩浆硫化物相的分离　奥利善斯基的实验证明，如果在含有硫化铁的硅酸盐熔体（例如，FeS-FeO-SiO_2系液态混合物）中加入少量的Ca、Mg、Al、Na、K将导致从硅酸盐熔体中分离出与之不相混溶的硫化物液相。实验还证明，成分同超基性岩相似的熔体可以溶解百分之几的FeS。如图8.16曲线所示，温度下降和体系中CaO、Al_2O_3、SiO_2浓度的增高都能引起FeS溶解度的降低。实验和观察证明硫化物液相熔离的温度在1600—1000℃之间。当含有大约n%FeS的超基性岩浆开始结晶时，首先晶出的是镁橄榄石，随着Mg的消耗，熔浆中Ca、SiO_2、碱的成分增高，FeS的熔解度降低，终至使FeS等硫化物呈单独液相从硅酸盐熔体中分出。进一步研究指出，降低温度和挥发组分的逸出亦可减小FeS在岩浆中的溶解度。硫化物相从硅酸盐熔体中的熔离，使岩浆中的亲硫元素集中于硫化物熔体相中，如Fe、Cu、Ni、Co、Mo、Ag和Pt等。硫化物熔体最初呈细小分散的液滴，随着岩浆的上侵运动及重力分异作用等，细小分散的液滴汇集聚成大的颗粒，终至形成稠密浸染状以至致密块状的硫化物矿石。

斯金纳和派克（B.J.Skinner和D.L.Peck，1969）报导了他们对1963年8月夏威夷基劳雅火山爆发流出的熔岩流观察和研究的结果。在熔岩冷却的晚期阶段，直接观察到自分异残留的硅酸盐熔体中产生和分出了不混溶的硫化物熔体。第一次以自然界的事实证明了硫化物熔体自岩浆熔离是可能的。据他们测定，发生硫化物熔离作用时（即硫化物在岩浆中的饱和点），温度为1065℃，硫的含量为0.038%（重量百分比）。熔离开始首先自硅酸盐熔体分出一种富硫化物的不混溶体，随即又从富硫化物熔体中沉淀出一种富铜的磁黄铁矿固溶体，或单硫化物固溶体。

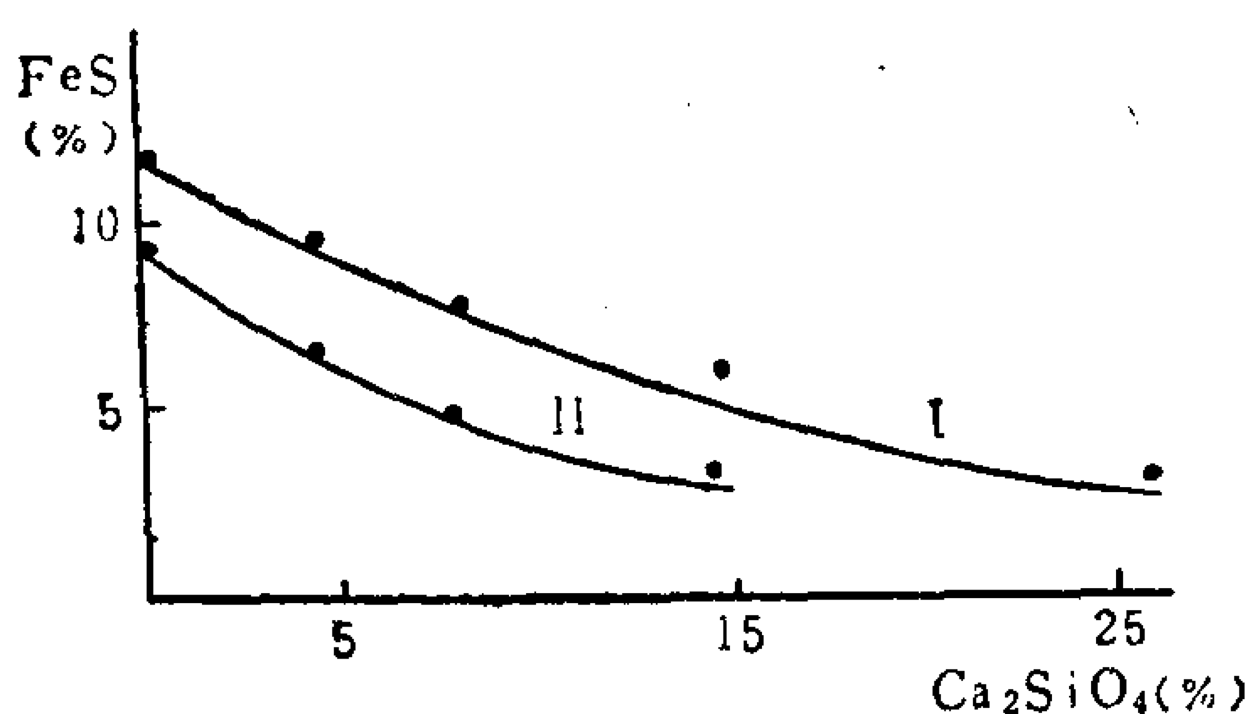


图 8.16　FeS在硅酸盐熔浆中的溶解度
（据 Оьшанский，1951）

2. Cu、Co、Ni的分配　富硫化物的熔体淬火后转变为磁黄铁矿、黄铜矿和磁铁矿的混合物。分析得出具化学成分大致为：61%Fe、4%Cu、<1%Ni、31%S和4%的O。同硫化物熔体处于平衡的富铜磁黄铁矿固溶体的成分为：53%Fe、9%Cu、3%Ni和35%S。但从其中发生硫化物熔体熔离的玄武岩的熔岩流含Cu和Ni都较低。这说明，在发生熔离作用时，在共存的硅酸盐熔体和硫化物熔体之间Cu和Ni都倾向富集在后者中。同时磁黄铁矿固溶体又较之硫化物熔体（磁黄铁矿固溶体从其中析出，并与之平衡共存）优先富集Cu和Ni，所以在结晶着的不混溶硫化物熔体中早期形成的相，应构成最富的矿石。

拉詹曼尼和纳尔赖特（V.Rajamani和A.J.Naldrett，1978）以分配定律和晶体场理

论为指导，通过实验，研究了Ni、Cu、Co在硅酸盐熔体之间的分配问题。

他们采用真空石英管技术，在温度高于1255℃的条件下进行实验得出的淬火硅酸盐熔体和硫化物熔体中的元素含量，分别计算了Ni、Cu、Co在不同成分硅酸盐熔体情况下的分离系数（D=Me在硫化物熔体中的重量百分数/Me在硅酸盐熔体中的重量百分数），所得结果如下，表8.4

表 8.4 平衡分离系数

	安山岩浆	玄武岩浆		橄榄玄武岩浆
	(1255℃)	(1255℃)	(1305℃)	(1325℃)
Ni	460	274	257	231
Cu	243	245	180	331
Co	未定	80	61	未定

这里的D值是实验观察值，它反应了Ni、Cu、Co在两液相中分配的趋势。但是我们在所研究的体系中Ni、Cu都非微量元素，所以它们在两相间的分配系数K_D不能与观察分离系数D等同，而应以$K_D=\left[\frac{Me}{Fe}\right]_{硫化物熔体}\Big/\left[\frac{Me}{Fe}\right]_{硅酸盐熔体}$来表示。

拉詹曼尼和纳尔赖特根据实验资料分别计算了Ni、Cu、和Co在基性程度不同的岩浆与硫化物熔体间的分配系数，并用外推法得出Ni和Cu在超基性岩浆与硫化物熔体间的分配系数。

由分离系数数据可以清楚地看出，Ni、Cu和Co在硫化物熔体和硅酸盐熔体之间都优先倾向在前者中富集，其中Ni和Cu较Co富集的倾向大得多。对比1255℃和1305℃时玄武

表 8.5 Cu、Ni、Co的分配系数K_D

	安山岩浆	玄武岩浆	橄榄玄武岩浆	橄榄岩浆①
	(1255℃)	(1255℃)	(1325℃)	(1255℃)
Ni	59	42	34	18
Cu	34	35	48	75
Co	未定	15	未定	未定

① 外推数据

岩浆与硫化物熔体间金属的分离系数（D）值可以看出，温度变化50℃时对Ni的分配行为影响不大，然而在较高温度下Cu和Co的亲硫性就稍稍减弱（D值减小）。根据D值与K_D值变化情况可以推断，Ni和Cu的分配行为应受与硫化物熔体处于平衡的硅酸盐熔体成分的影响。对于基性程度小于普通玄武岩的硅酸盐熔体（例如安山岩浆，MgO含量为4.5%）说来，Ni显示出比Cu更为亲硫的倾向性（$D^{Ni}>D^{Cu}$，$K_D^{Ni}>K_D^{Cu}$），亲硫倾向大小的顺序为Ni>Cu>Co>Fe；而对于基性程度高于普通玄武岩的硅酸盐熔体（例如橄榄玄武岩浆，MgO含量为13.5%）说来，Ni和Cu的亲硫性强弱关系就发生了变化，亲硫倾向大小顺序

成为Cu>Ni>Co>Fe（因这时$D^{Ni}>D^{Cu}$，$K_D^{Ni}<K_D^{Cu}$）。

拉詹曼尼和纳尔赖特引用晶体场理论来阐明Ni和Cu亲硫性相对大小对硅酸盐熔体（同硫化物熔体处于平衡）成分的依赖关系。在过渡元素中Ni^{2+}具有很大的八面体晶体场稳定能(CFES＝29.2）和八面体择位能（OSPE＝20.6)，所以Ni^{2+}非常倾向富集于八面体配位位置中，而Cu^+(Cu在岩浆最可能的存在形式）的八面体CFSE与OSPE都等于零。所以八面体与四面体配位位置对于它的分配没有明显影响。假若Cu^{2+}存在，因畸变效应也不利于析出。

根据硅酸盐玻璃的光谱测定，伯恩斯和费菲（1964）指出，金属离子可以进入硅酸盐熔体中八面体和四面体配位位置，并且熔体中四面体位置的比例随Al_2O_3和SiO_2含量的增高（从玄武岩到花岗岩）而增多。拉詹曼尼和纳尔赖特推广这一认识而得出岩浆中八面体位置的比例将受岩浆成分强烈影响的假定，其表现为岩浆基性降低，其中八面体位置比例就随之降低。

结合Ni^{2+}和Cu^+在晶体场中的性质和岩浆中八面体位置和四面体位置相对比例随岩浆成分的变化，就可说明上述Ni和Cu在硫化物和硅酸盐熔体之间分配变化的规律。因为在基性高的岩浆中，八面体位置的比例大，倾向选择八面体位置的Ni^{2+}，此时则较多地分配在硅酸盐熔体中。因此它在硫化物熔体和硅酸盐熔体之间的分配系数就降低了。相反，在基性低的岩浆中，由于八面体位置的比例降低，Ni^{2+}更多地分配到硫化物熔体中，因此，Ni^{2+}在两相间的分配系数升高。但是对于Cu^+说来情况则不同，它的分配较少受岩浆中八面体与四面体位置比例的影响，它的分配系数随岩浆成分的变化也较小。因此可以得出结论：硅酸盐岩浆的成分不仅决定着成矿元素的原始浓度，而同时也决定着它们在互不相溶硫化物熔体与硅酸盐熔体之间的分配情况，这两种重要因素决定着岩浆型Cu-Ni硫化物矿床块状矿石的成分，尤其是矿石中Cu和Ni的含量或Cu/(Cu＋Ni）比值。

拉詹曼尼和纳尔赖特，根据他们得出的Ni和Cu的分配系数，利用了含矿岩体中元素的含量（代表硅酸盐熔体成分），计算了从基性程度不同的岩浆中能够熔离出的硫化物熔体中Ni和Cu的可能含量及Cu/(Cu＋Ni）比值，并做出硫化物熔体中Cu/(Cu＋Ni）比值与岩浆中MgO百分含量的关系曲线（图8.17）。这种依据计算资料得出的曲线与根据各矿床矿石和含矿岩体实际资料编制的曲线（图8.18）几乎完全一致。这说明上述理论分析和结论的正确性。

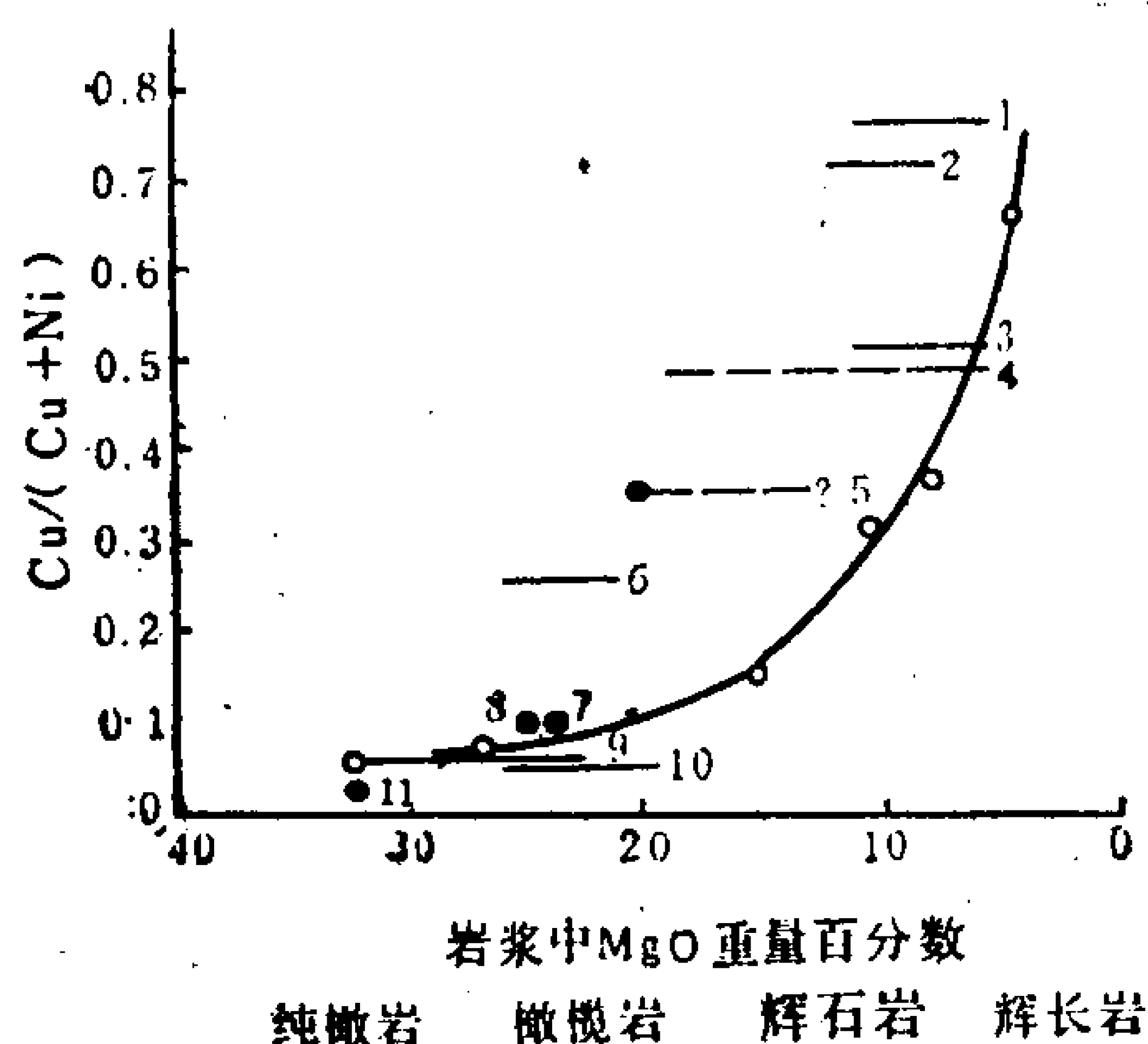


图 8.17 硫化物熔体的Cu/(Cu＋Ni)比值（计算值）与岩浆熔体中MgO的重量百分含量的关系曲线

（据Naldrett和Cabri，1976）

矿床名称：1—Duluth，2—Norilsk，3—Stillwater，4—Sudbury，5—Pechenga，6—Abitibi，7—Kombalda，8—Alexo，9—E. Goldfields，10—Manitoba，11—Perseveronce（据Rajamani和Naldrett，1978）

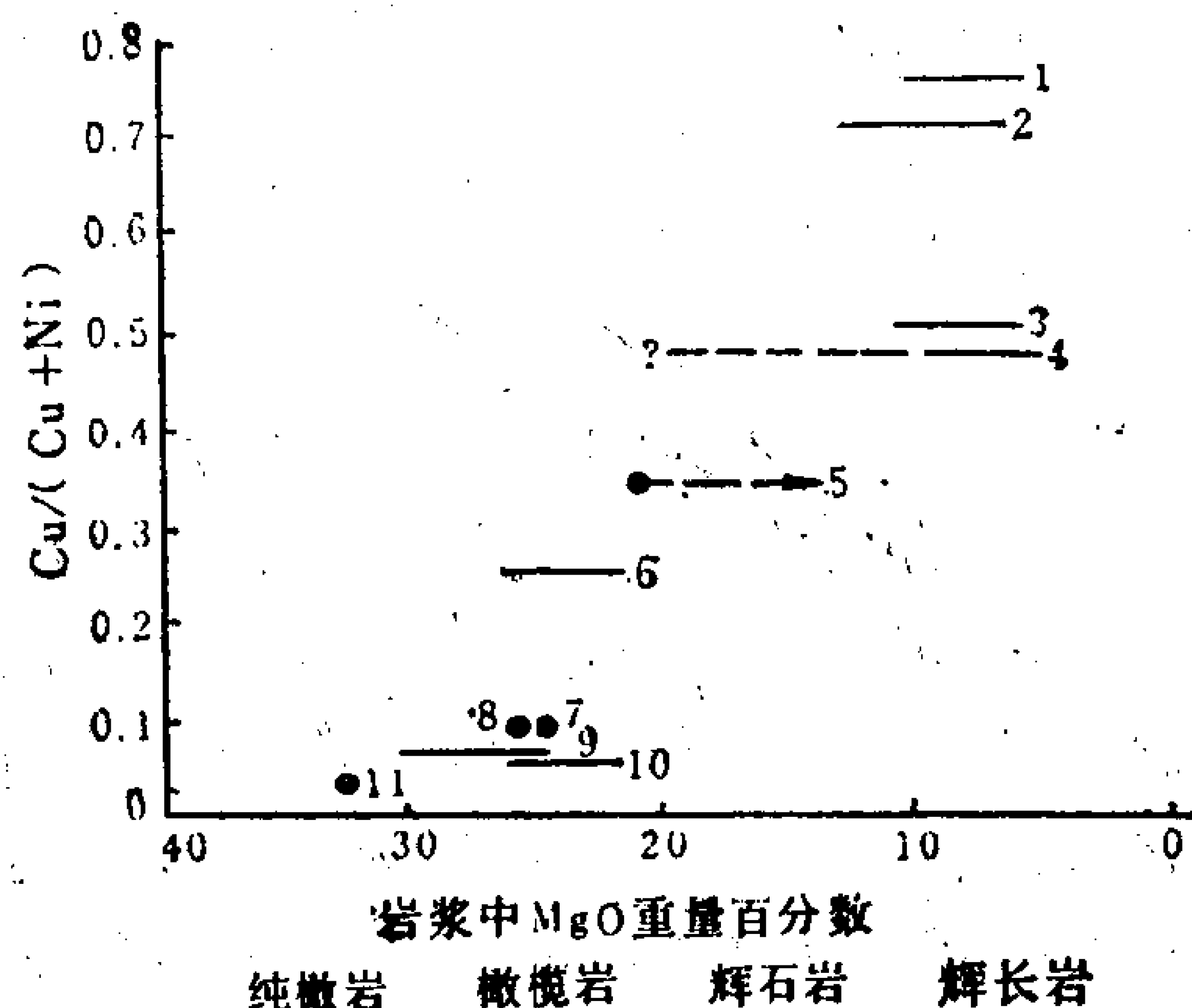


图 8.18 硫化物矿石的Cu/(Cu＋Ni）比值与其母岩浆熔体或母岩中MgO重量百分含量的关系

（矿床名称同图7.18）

3. 硫化物熔体结晶过程中矿物的关系

在库勒鲁德（G.Kullerud,1963）编制的1100℃、1000℃、900℃、650℃和550℃ 温度条件下的Ni-Fe-S 体系的相图上，相当于形成铜镍硫化物矿石的硫化物熔体的成分点都落在单硫化物固溶体相（Mss，相当磁黄铁矿固溶体）的稳定场内（图 8.19）。这说明，在500—1100℃的温度范围内，在形成铜镍硫化物矿石的熔体中，只能产生一个均匀的相——单硫化物固溶体（Mss)。实验还证明在温度小于1000℃的条件下，结晶着的单硫化物固溶体较之共存的液体更富于Ni。这点同斯金纳和派克研究夏威夷火山熔岩流中不混溶硫化物熔体结晶过程所得出的结论是一致的。这一结论否定了残余富 Ni 熔体的存在，从而也否定了镍黄铁矿自这种富 Ni 特殊成分的硫化物熔体中通过直接结晶方式析出的可能。

实验进一步证明，在600℃以上的条件下，单硫化物固溶体可以容纳矿石中的全部Ni和2%的Cu，当温度下降到600℃以下时通过固溶体分解而产生黄铜矿和（或）黄铁矿，或者黄铜矿和（或）镍黄铁矿。当体系中硫的逸度和Cu的浓度较高时，则出现固溶体分解产生的黄铜矿和黄铁矿；反之，当体系中硫的逸度相对低而Cu和Ni 的浓度相对高时，则出现镍黄铁矿和黄铜矿组合。世界许多铜、镍矿床中，镍黄铁矿都是呈细小的火焰状析出物定向地含在磁黄铁矿的颗粒中，或者在磁黄铁矿颗粒边缘组成环带，正是固溶体分解的结果。在矿石中部分黄铜矿与磁黄铁矿也具固溶体分离结构，证明实验与矿石的实际情况是相符的。

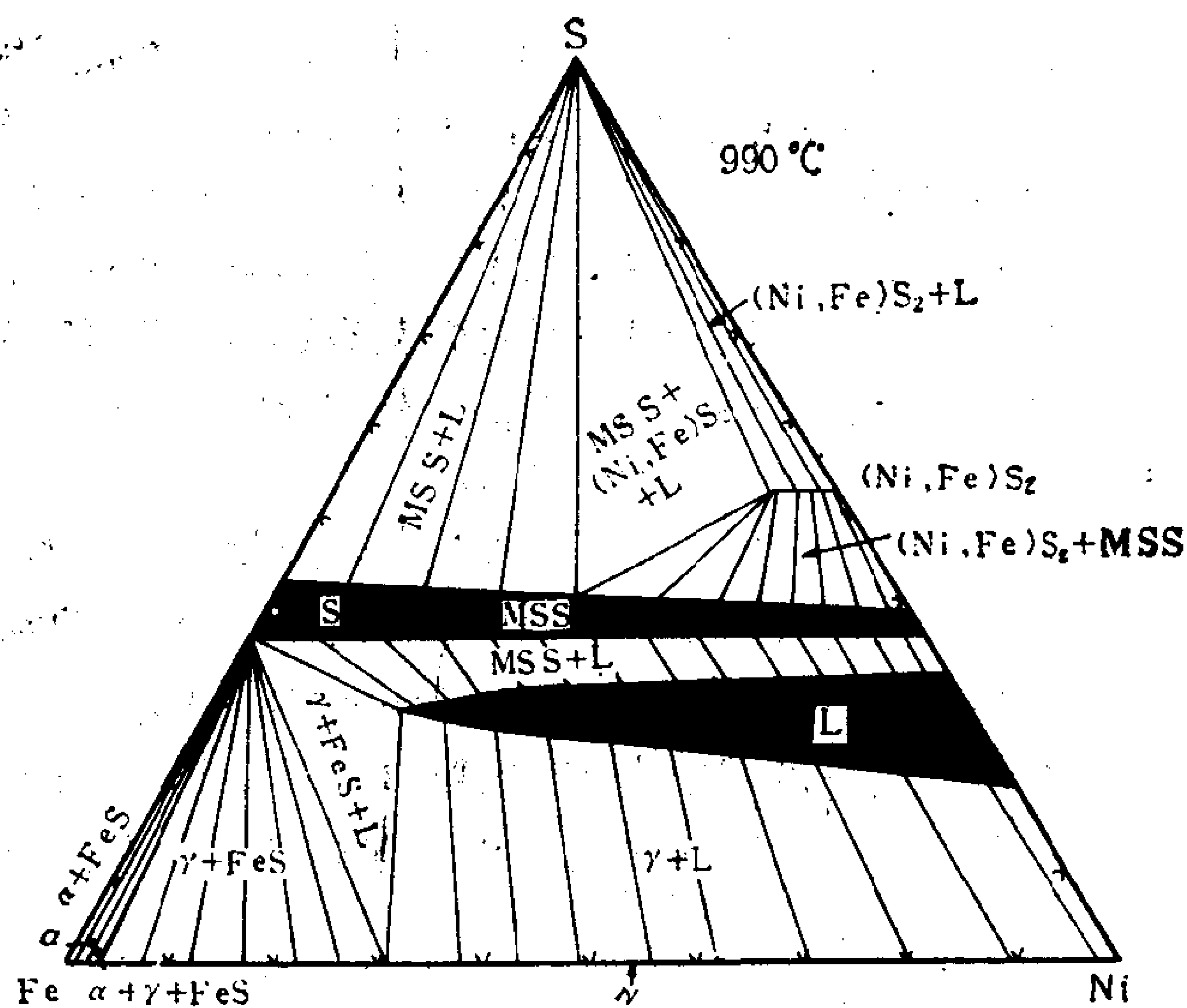


图 8.19　900℃时，Fe-Ni-S体系中的相关系

（据G. Kullerud, 1963）

图中S点标志肖德贝利矿石平均成分在Fe-Ni-S系平面图上的投影

根据实验资料，镍黄铁矿同黄铁矿的共生组合只能在300℃以下才能稳定存在，因为单硫化物固溶体$(Fe,Ni)_{1-x}S$直到300℃时还是完全固溶体，即它的稳定场在 300℃ 时的Fe-Ni-S体系相图上还横隔在黄铁矿和镍黄铁矿的稳定场之间。

磁铁矿普遍存在于 Cu、Ni 硫化物矿床中，常组成矿石的相当部分（占矿石重量的15%）。为查明磁铁矿存在对硫化物熔体结晶影响所进行的实验证实，它的作用在于使磁黄铁矿（单硫化物固溶体）的熔点下降 85℃。在磁铁矿不存在时，磁黄铁矿的熔点为1105℃，而加入15%磁铁矿后，磁黄铁矿熔点降为1019℃。

8.4　岩浆结晶分异作用地球化学

硅酸盐熔融体在冷却过程中，因熔融组分的熔点不同而分别结晶析出，形成矿物和化

学成分不同的岩石。最早期的岩浆结晶分异模型是鲍温（1928）提出的。后期大量的岩石学观察，实验结果大大地补充和深化了鲍温模型。主要包括：挥发分的作用、压力的影响，f_{O_2}的控制作用，微量元素的分异模型等。这些因素都能影响岩浆分异物的矿物组合、结构构造、矿物、岩石的化学成分，以及与岩浆作用有关的成矿物质的富集。另一方面研究岩浆岩的矿物、化学成分和结构构造有助于推断其结晶成岩的地质和物理化学环境。

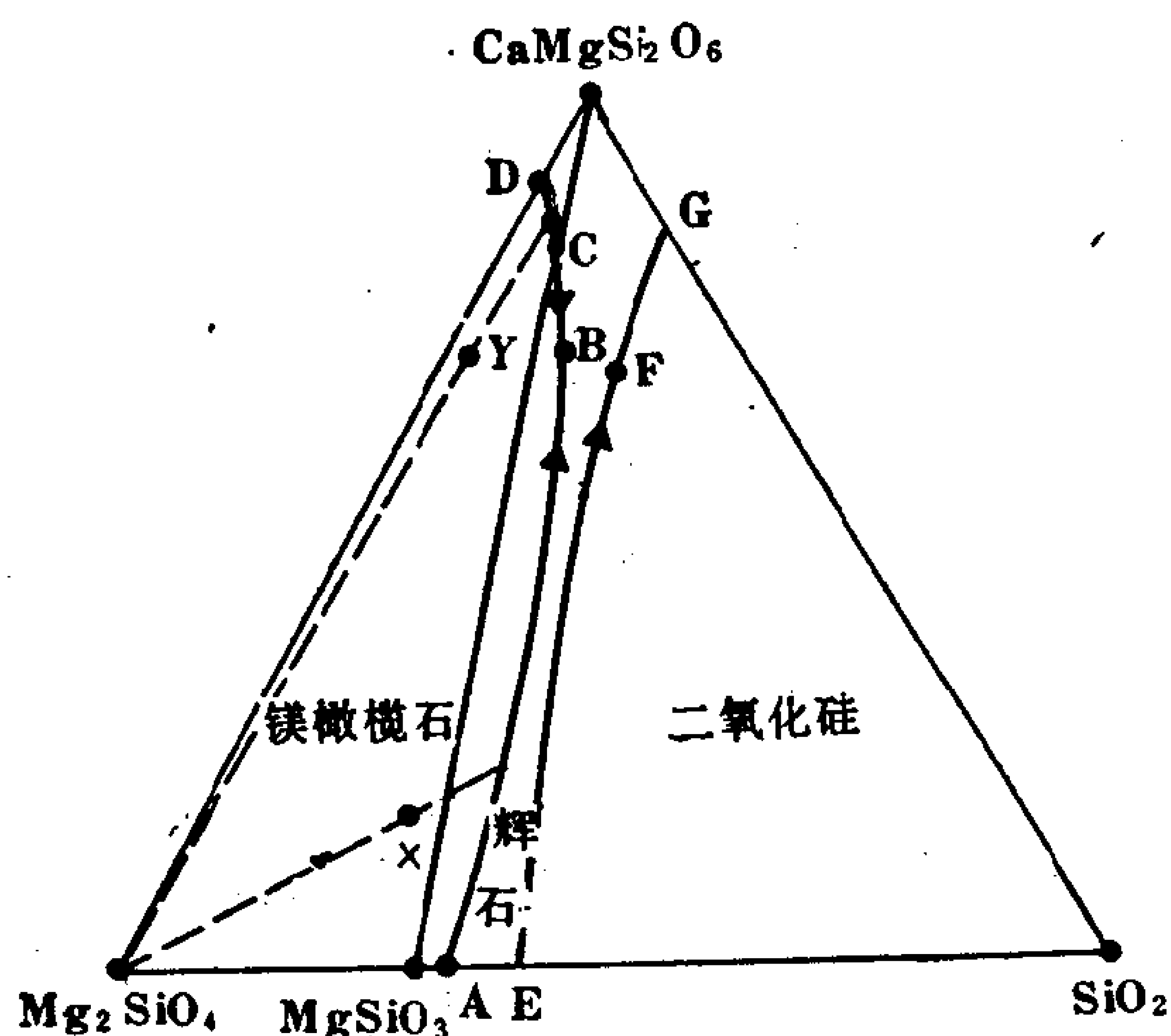
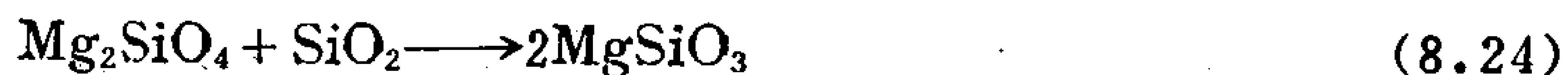


图 8.20　Mg_2SiO_4-$CaMgSi_2O_6$-SiO_2体系相图$p=101325Pa$
（据Kushiro，1972）

8.4.1　岩浆的结晶分异

1. 玄武岩浆的平衡结晶分异　以Mg_2SiO_4-$CaMgSi_2O_6$-SiO_2体系的相图说明玄武岩浆的结晶作用，如图8.20，首先晶出的应是镁橄榄石，但在平衡结晶作用中晶出的橄榄石因与残余熔浆反应而消失。如图8.20中，x成分的原始岩浆，温度下降首先晶出镁橄榄石，残余熔浆的成分沿图中虚线向AB曲线方向变化，到达交点时辉石开始晶出。此时因熔浆已富SiO_2，开始与先形成的橄榄石反应，变成辉石，反应方程式如下：



$$Mg_2SiO_4+SiO_2 \longrightarrow 2MgSiO_3 \qquad (8.24)$$

按鲍温反应原理，类似的反应也可在辉石→角闪石和角闪石→黑云母之间发生。如图8.20示，开始晶出的辉石富Mg，成分接近于$MgSiO_3$，结晶作用沿AB线进行，到B点晶出富Ca的辉石，根据体系中Ca含量的多少可以同时晶出两种辉石。结晶作用可能在AB线上某点结束，岩石含有两种辉石及镁橄榄石。

如果原始岩浆的成分落在图8.20中Mg_2SiO_4-C-$CaMg_2O_6$范围内的Y点，则结晶作用出现不同的特征。图中C点是AD线上的温度峰值的分界点。结晶作用首先仍将析出镁橄榄石，残余熔浆的成分沿虚线的方向演变，到达CD线上开始晶出富Ca辉石，同时结晶作用沿CD线向D点变化，镁橄榄石和辉石二矿物同时结晶。此处镁橄榄石并不与残余岩浆反应，最后产物为相当于D点成分的共结物，镁橄榄石同富Ca辉石共生。

总体上，图中x点成分相当于拉斑玄武岩浆；Y点相当于碱性橄榄玄武岩浆。拉斑玄武岩含有两种辉石，碱性橄榄玄武岩只有一种辉石。拉斑玄武岩中的镁橄榄石晶形不完整，有被交代反应的迹象。

2. 分离结晶作用　分离结晶模型是早期晶出的矿物与残余岩浆分离而不发生反应。仍以初始岩浆为x点为例：开始形成的镁橄榄石因重力下沉或构造运动中岩浆上侵而与残余液相分离，当结晶作用发展到AB线，镁橄榄石不会因反应而消失。AB线之后残余岩浆成分位于$CaMgSi_2O_6$-SiO_2一侧。结晶作用沿AB线发展形成两种辉石，也同残浆分离。残浆成分到达低温点B之后，液相成分的演化将离开B点穿过辉石区向区分辉石和SiO_2的EG线方向移动，如达到F点。两种辉石仍继续结晶，自F点开始鳞石英晶出，液相成分沿EG线向G点变化。最后晶出物的成分处于F和G之间某点上，岩石含有鳞石英＋两种辉

石。

目前认为分离结晶模型是岩浆结晶分异作用中重要的分异方式，在野外观察的实际岩石中常出现不同程度的分异作用或处在不同阶段的分离产物，这由结晶当时的地质构造环境决定。因此，由同一原始均匀的岩浆在不同的环境中结晶可能形成不同成分的岩石。

3. 氧逸度对磁铁矿成矿富集的控制机制 研究岩浆的结晶分异作用有重要的理论和实际意义，良好的分异是各种成矿元素富集的有利因素。同时岩浆中的宏量元素成分对元素富集起控制作用。举磁铁矿层状岩浆矿床成矿作用中，氧逸度的控制机制为例，说明岩浆结晶分异作用与成矿的关系。

东格陵兰斯盖嘎（Skaergard）层状橄榄辉长岩体是岩浆结晶分异作用的典型实例。对其岩石学特征、成矿作用和微量元素分异的研究已积累了大量的资料。该岩体为产于封闭构造环境的深成橄榄辉长岩侵入体，空间上呈倒置圆锥状，冷却结晶过程中发生显著的分异；其主要分异机制为重力结晶分异作用，形成韵律式层状侵入体。整个侵入体呈现宏观的环带状分层结构，按结晶顺序由外到内划分为A、B、C、D、EF、G六个带（相），最终形成具花岗岩成分的G、I酸性岩浆。各带主要矿物特征见表8.6。磁铁矿由C相开始大量晶出，D、EF相富集成矿，矿石呈层状。

表 8.6 斯盖嘎岩体各相岩石及其铁的含量（%）

岩　相	B 紫苏橄榄 辉长岩	C 橄榄石 辉长岩	D 镁、铁橄榄 石铁辉长岩	EF 铁橄榄石 铁辉长岩	G 辉石花岗 斑　岩	I 花岗斑岩 脉　岩	侵入体 总体平均
ΣFe	13.48	12.00	20.35	30.68	17.68	2.14	12.65
Fe_2O_3	2.96	1.52	3.75	4.05	6.51	1.56	1.11
FeO	10.52	10.44	16.60	26.63	11.17	0.58	8.87
Fe_2O_3/FeO	0.25	0.15	0.23	0.16	0.52	4.70	0.13

据 Wager和Brown，1976资料计算

斯盖嘎辉长岩体的主要有利于成矿的因素为：

1）侵入体总体富含铁，由表8.6所列资料可见，侵入体平均含 ΣFe=12.65%，略高于基性岩平均质（～11%）。

2）分异良好，铁含量在各带内分配不均匀，最高为层状岩体的最内带 *F* 相（层状分异的最晚结晶相），因此磁铁矿有残余富集的机制。据计算C相晶出后侵入体中已有88%的物质固结，Fe集中在占原熔体12%的残浆中。

3）整个岩体具有低的Fe_2O_3/FeO比值，0.25—0.16，（正常基性岩平均值为0.54）。低Fe_2O_3/FeO比值表明为低的氧逸度，即岩体处于构造封闭的强还原条件下结晶，此时f_{O_2}有控制作用。

据Wager（1976），斯盖嘎侵入体中磁铁矿的主要富集机制是在低f_{O_2}条件下的充分的结晶分异作用。岩浆中铁的晶出主要有两种形式：形成硅酸盐矿物，如辉石、铁橄榄石，或形成氧化物磁铁矿。硅酸盐铁为分散的无利用价值的铁；但如果岩体结晶的自始至终形成磁铁矿也不能构成有价值的富集。由于早期相（A—C）达总体88%的岩浆结晶作用中，在低f_{O_2}控制下不利于磁铁矿晶出；同时，A—C相晶出阶段、镁硅酸盐矿物，如镁橄榄石及

富镁辉石组分均优先于铁晶出。所以铁得以残余富集在D、EF相中成矿。

应用实验方法研究氧逸度对岩浆结晶演化的控制作用，图8.21为Mg_2SiO_4-FeO-Fe_2O_3-$CaAl_2Si_2O_8$-SiO_2体系的分离结晶实验结果。图中x为实验物料的各组分含量，曲线表示在不同f_{O_2}条件下残余熔体的成分。由图可见，岩浆在高f_{O_2}下结晶时SiO_2残余富集，含量高达57%，而铁贫化含$\Sigma Fe<10\%$，（原始试料含$\Sigma Fe=15\%$）。在低f_{O_2}条件下结晶时，FeO残余富集，达到35%；而SiO_2贫化，仅为～40%。实验结果证明，体系f_{O_2}高低影响岩浆结晶中各组分晶出的顺序。其中Fe和SiO_2呈现相反的分异行为。氧逸度同时对Cr、V、Ti等亲铁成矿元素的富集有控制作用。在斯盖嘎侵入体中V、Ti稍早于铁晶出，并基本受同一组因素控制。

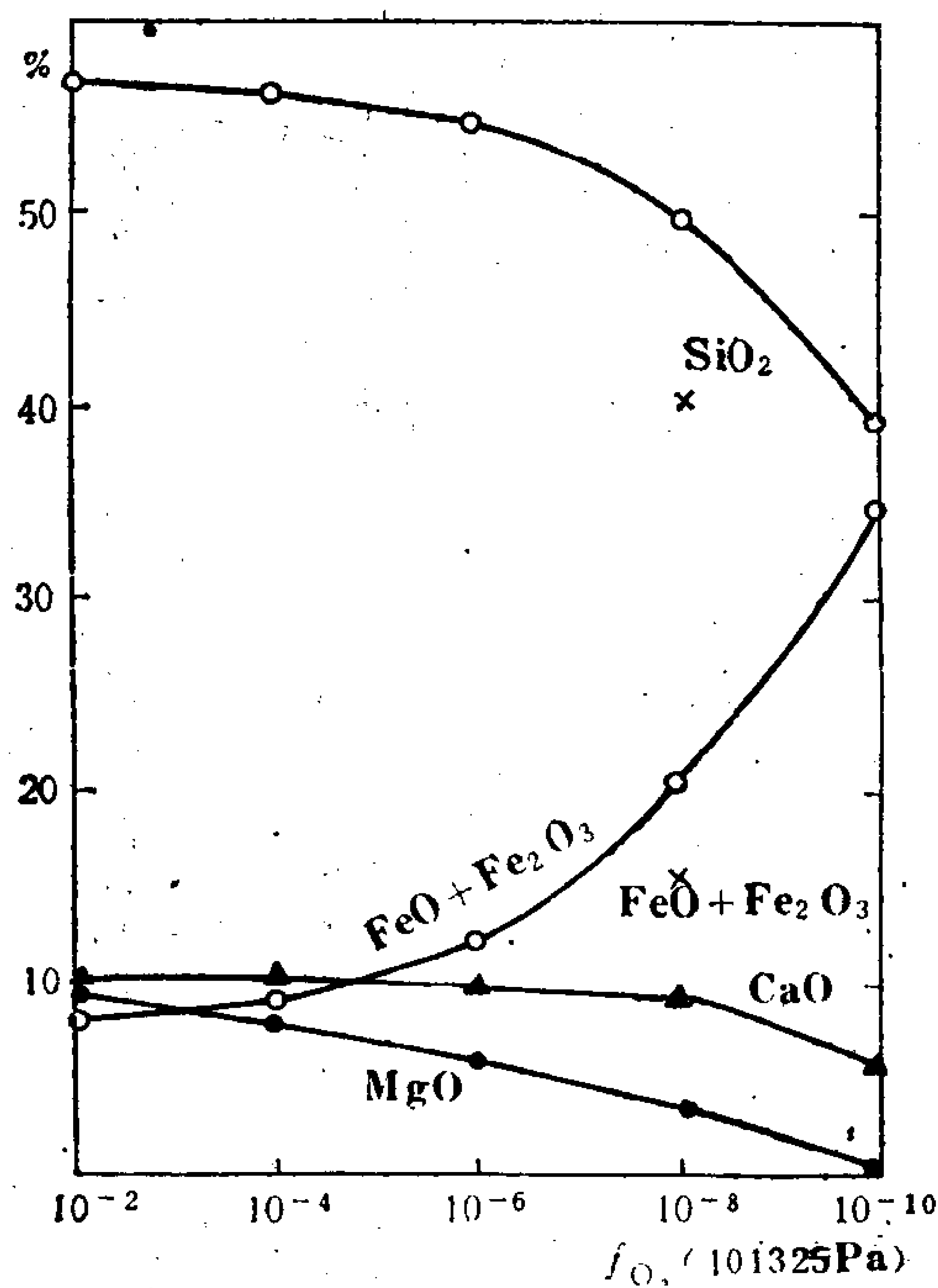


图 8.21　氧逸度对岩浆结晶分异作用的影响

（据Osborn, 1959）

在自然侵入体结晶中，低f_{O_2}指示相对封闭的构造环境。其主要地球化学特征为Fe_2O_3/FeO低，矿物组合为富含铁橄榄石及铁辉石，而在高f_{O_2}体系晶出的辉长岩则以普通辉石、角闪石和分散磁铁矿副矿物组合为主。我国四川攀枝花钒钛磁铁矿床与斯盖嘎侵入体有类似的成矿特征。

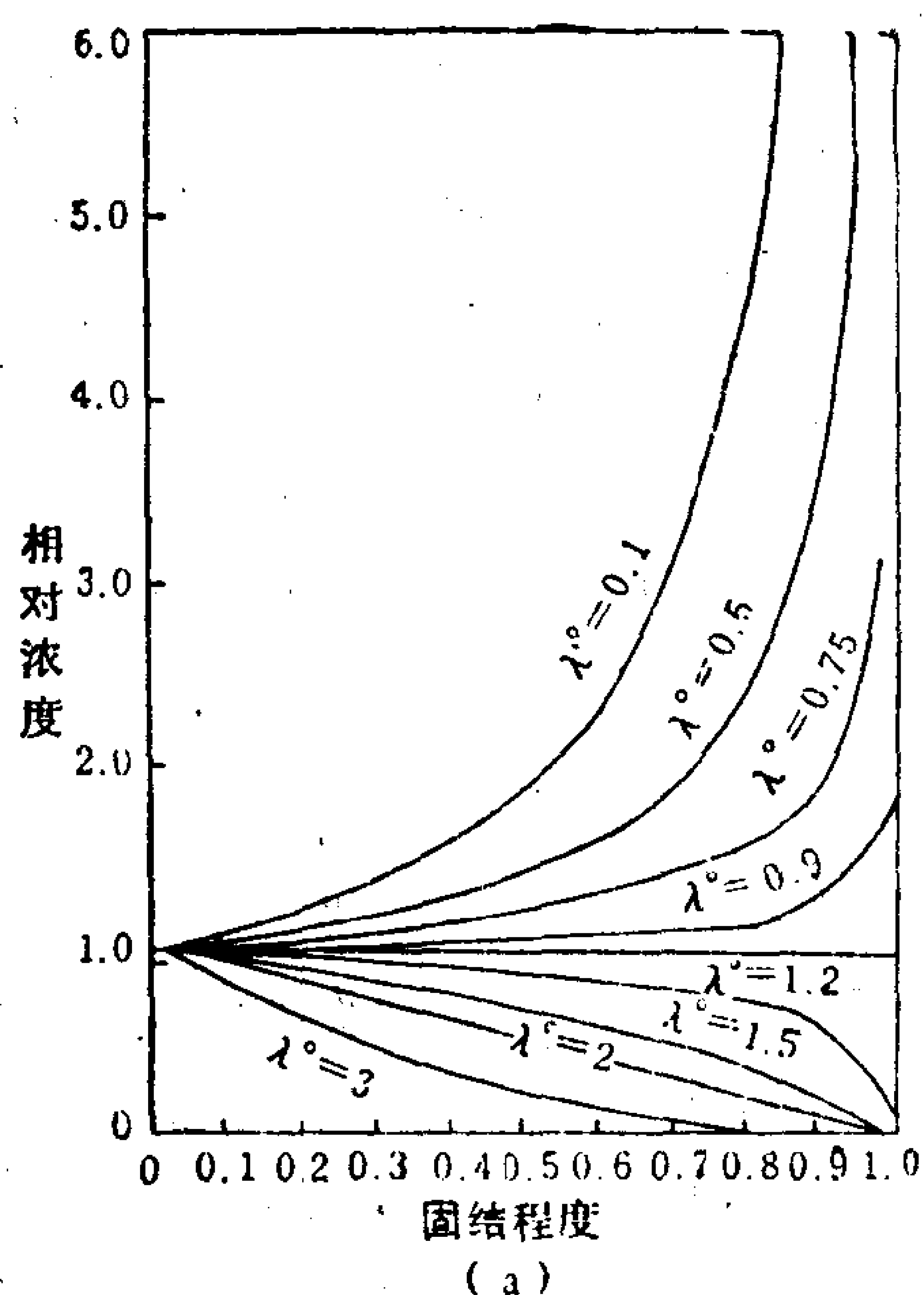
4．花岗岩浆的结晶分异作用　花岗岩浆的主要成分是SiO_2、Al_2O_3、K_2O、Na_2O（$\Sigma>95\%$），石英、长石是主要造岩矿物。研究表明，长石是一种包含复杂相关系的矿物，长石的种类、成分和共生关系指示花岗岩浆的结晶条件和演化历史。控制花岗岩浆结晶的最主要因素是体系的流体压力。

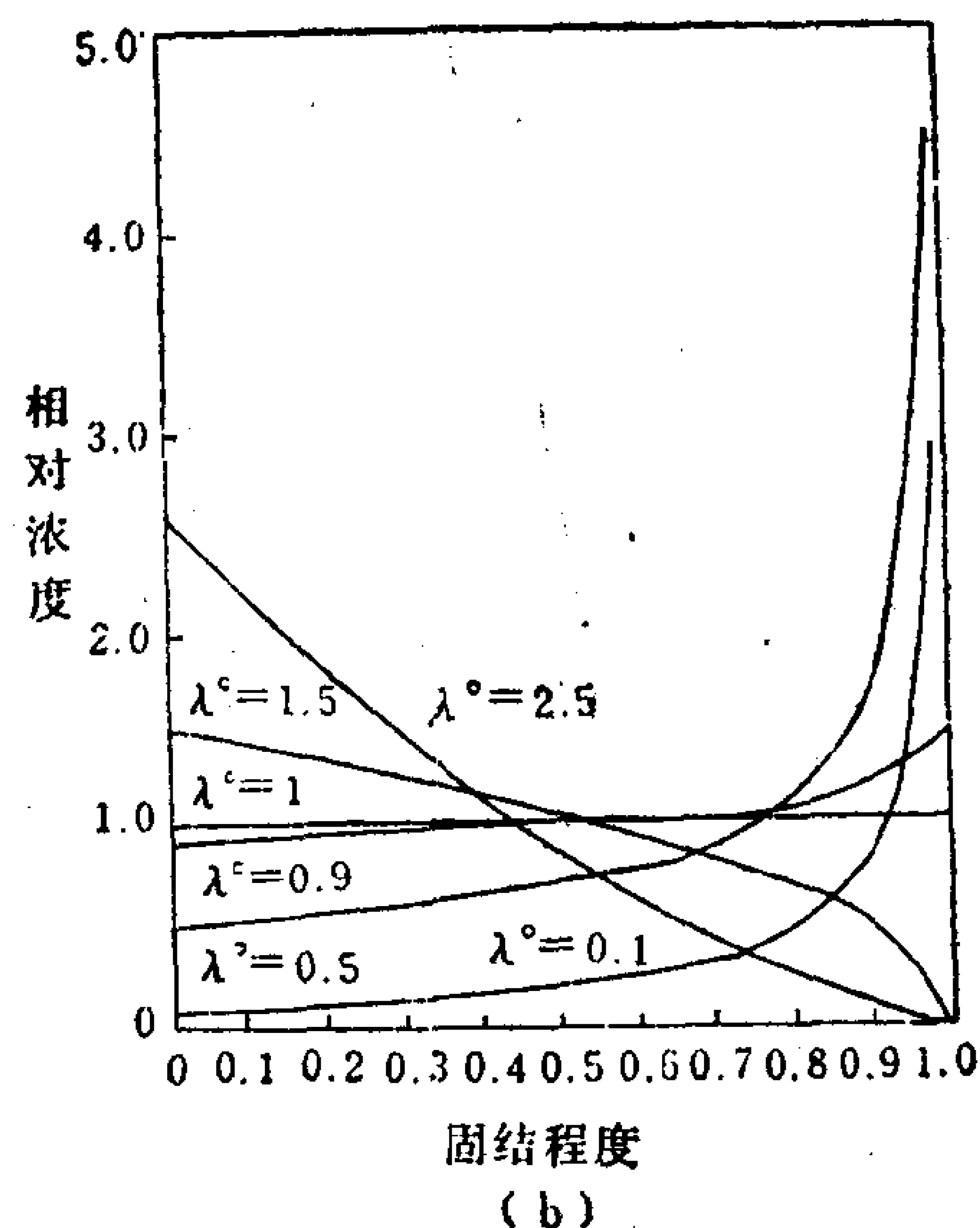
低压下花岗岩浆的结晶作用（$p_{tot}=p_{H_2O}=10^5Pa$）条件接近于火山岩或近地表次火山岩成岩条件。其主要特点是液相线和共结点温度均较高，据塔特尔，$p_{H_2O}=10^5Pa$时，钾、钠长石共结温度为1078℃。矿物组合特征为鳞石英及各种高温（>700℃）碱性长石，如透长石、高温钠长石、歪长石等，有时见白榴石。高温碱性长石固溶体大约在660℃时开始分溶，形成条纹长石，其中钾、钠长石的量比是温度的函数。

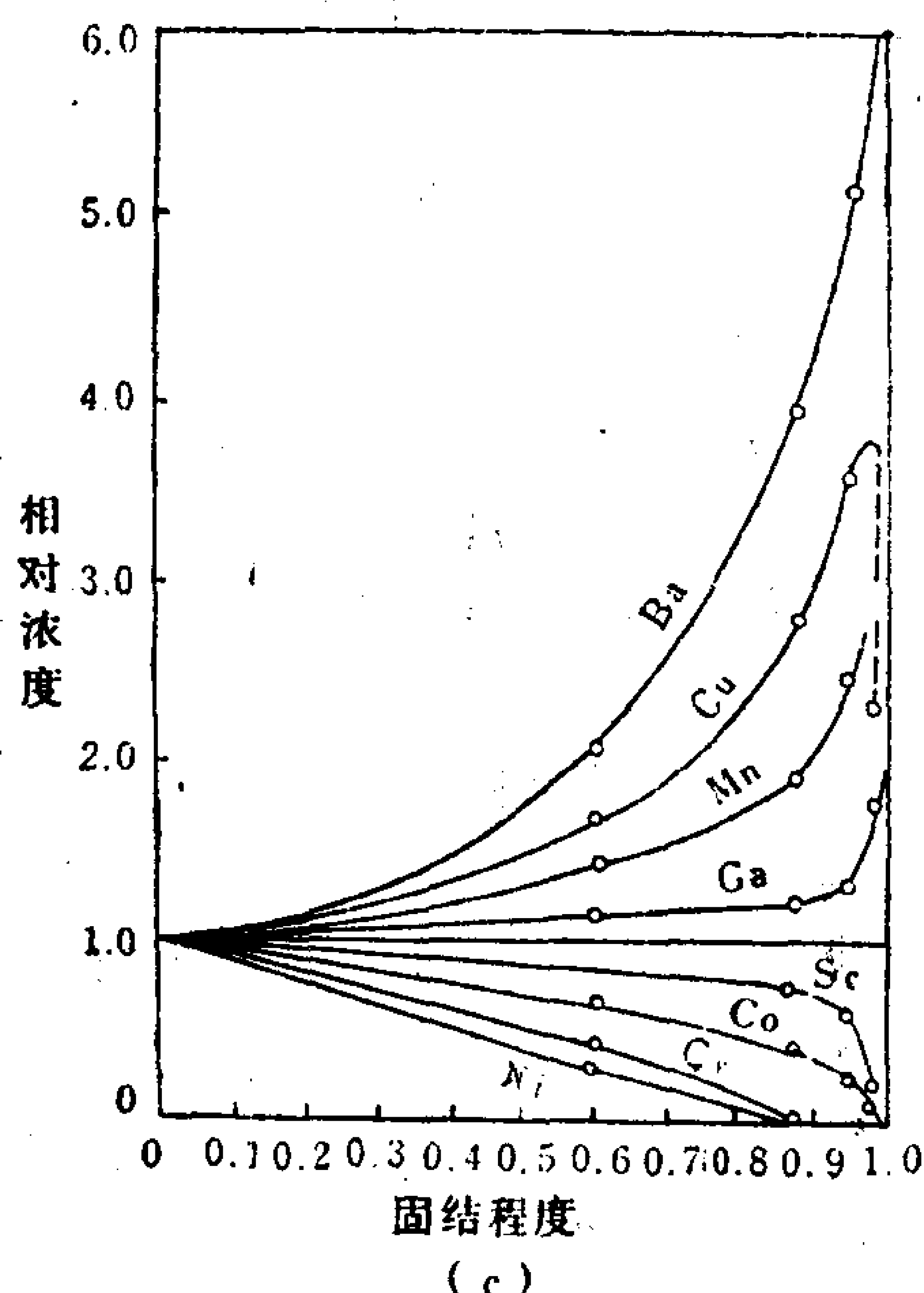
增高体系的流体（总）压力对花岗岩浆体系的结晶作用产生两方面的影响：大幅度降低结晶温度和提高固相线的温度。据模尔斯（Morse, 1970），当$p_{H_2O}=p_{tot}=5000\times10^5Pa$时，大约相当地深20km深度花岗岩体结晶环境。石英-钾长石-钠长石的共结温度为650℃；$p_{H_2O}=2000\times10^5Pa$时，$T_E=750$℃，$p_{H_2O}=1000\times10^5Pa$，$T_E=850$℃。因此形成以石英、低温碱性长石为主的矿物组合，如微斜长石，低温钠长石，及条纹长石等。

8.4.2 岩浆结晶分异过程中微迹元素分配的定量模型

岩浆结晶作用是一种有序化过程。岩浆结晶过程中微量组分的行为是和离子的性质、元素的浓度、所形成造岩矿物晶格的性质和物理化学条件有关。造岩矿物中包含的硅、铝







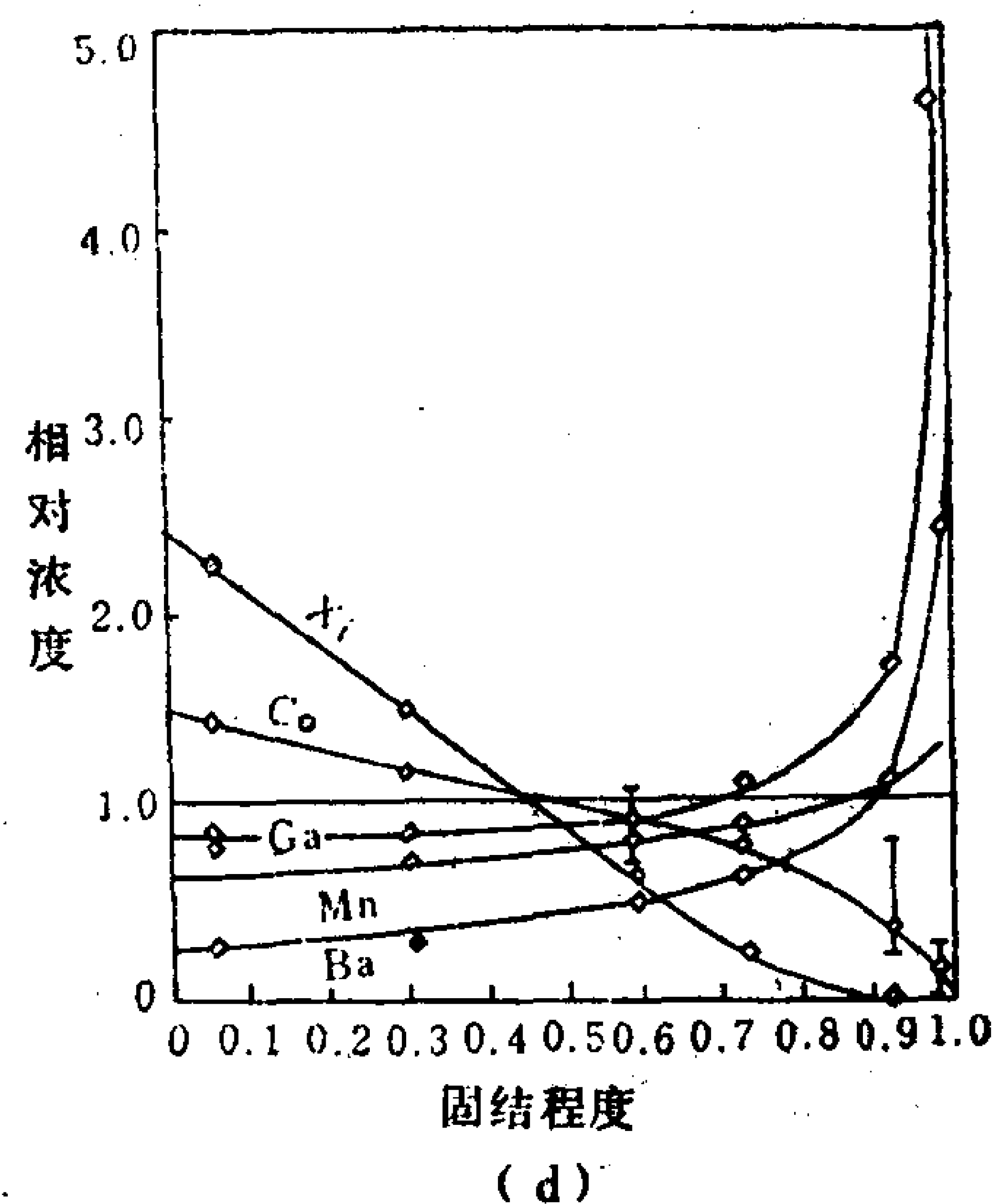


图 8.22 微迹元素在岩浆和晶出固相中的浓度与固结程度（1—F）关系图

a.岩浆中的浓度与固结程度关系理论曲线；b.岩石中的浓度与固结程度关系曲线；c.斯盖嘎侵入体岩浆中；d.斯盖嘎侵入体岩石中微迹元素浓度与固结程度实测关系曲线。（a和b据Neumann等，1954；c和d.据Wager等，1951）

一氧四面体各种不同聚合程度的结构对岩浆中的微量阳离子是一种微型分选机。因此，在岩浆结晶分异作用中微量组分也发生分异。分异的化学机制可以用微量元素在固一液相及不同固相间的平衡分配公式来描述。

根据分离结晶模型（见4.2.1节），在结晶作用中的微量元素含量只和熔体达到表面平衡的分配情况，可以瑞利分馏机制来描述。在此过程中微量元素分配的定量表达式对于

残余熔体为：$c_v/c_0=F^{(D-1)}$；对于晶出的固相：$c_s/c_0=D\cdot F^{(D-1)}c_0$（见(4.16)和(4.17)式）。由该两式可见，在分离结晶过程的任一时刻，微迹元素在残余熔体和晶出固相的含量是原始岩浆中该元素的浓度、结晶程度及总分配系数的函数。根据式（4.16）和（4.17），给定各元素的Co值及不同的理论D值计算当F由0到1时残余岩浆和晶出固相中微迹元素浓度的变化曲线如图8.22a和b。图8.22c、d为根据斯盖嘎层状侵入体实测各元素浓度资料而绘制的元素含量曲线。由图可见，理论曲线a、b与实测曲线有相当好的吻合性。这证明，尽管（4.16）和（4.17）式所表征的分离结晶模型与自然界实际还有一定的偏离，但它已取得了近似定量地模拟岩浆结晶进程的效果。

8.5 岩浆水流体相的分离

岩浆冷却过程中第三种重要的物质分异作用是挥发分的分馏，以水为主体的挥发分的逸出携带着大量的溶解盐和金属元素，形成岩浆期后的热水溶液。挥发相从结晶中的熔浆分离，也是一种水-岩体系，但这里又有某些特殊性，即形成在高温高压体系中发生的气相（或水溶液相）-熔体-晶相的复杂体系。布恩汉（Burnham,1979）等以钙碱性岩浆系列及分异出富含Cu、Mo的斑岩成矿溶液为例，进行了研究和实验。

8.5.1 岩浆中的挥发分及其分离

1. 挥发分与铝硅酸盐熔浆的反应 自然岩浆中的挥发分包括：H_2O、H_2S、CO_2、HCl、HF和H_2。其中丰度最高的是H_2O，讨论岩浆挥发分的行为以H_2O为主体。据布恩汉估计，在地深8km处，岩石围压为2000×10^5Pa。在此含饱和溶解水的岩浆$p_{H_2O}=2000\times10^5$Pa，水的含量为2.1%，为深部岩浆含水量的上限，而大多数岩浆达不到此限，约为1%左右。虽然溶解量并不高，但其作用是惊人的。

水在熔浆中的溶解包含着复杂的化学反应。据布恩汉，中性岩浆中（闪长岩浆）氧的90%处于桥氧(O^{2-})状态，而酸性岩浆中大约为100%，因此聚合度高，粘度也高。水的加入明显地降低熔浆的聚合度和粘性、降低岩浆的固结点，其反应如前述（8.8）式。

在含有铝硅酸盐的熔体中H_2O的溶解还包括水的离解及H^+对阳离子的置换反应（见(8.7)式)。据布恩汉，熔浆中的H^+是在$AlO_3(OH)^{4-}$团中与Al^{3-}配位的四个$O^{2-}(OH)$之一相联系。

H_2O在硅酸盐熔浆中的溶解度示于图8.23中。

由图可见水的溶解度是p_{H_2O}的函数。当把溶解度换算成水在岩浆中的克分子数时，岩浆的成分对溶解度无明显的影响，证明了上述布恩汉提出的反应机制。

与水具有相同溶解反应的挥发分还有H_2S、HCl、HF等，其反应如：



$$H_2S_{(v)}+O^{2-}_{(m)}+Na^+_{(m)}\rightleftharpoons SH^-_{(m)}+ONa^+_{(m)}+H^+_{(m)} \tag{8.25}$$

由于键性的差异，H_2S和HCl比H_2O有稍低的溶解度；但实验证明HF比H_2O更易溶于岩浆，$x^m_{HF}=1.25x^m_{H_2O}$。

CO_2、SO_2及H_2的溶解作用与H_2O不同，其原因是CO_2不能通过水解作用解聚三度空间的熔体聚合物。因此CO_2、SO_2和H_2在岩浆中的溶解是分子性的，溶解度低。如20kb压力下在无水的$NaAlSi_3O_8$熔浆中CO_2的溶解度为1.0%。而在同样压力下H_2O的溶解度可达25%。布恩汉指出在有水的熔体中CO_2的溶解度大大增高。主要因为与ONa^+和OH^-反

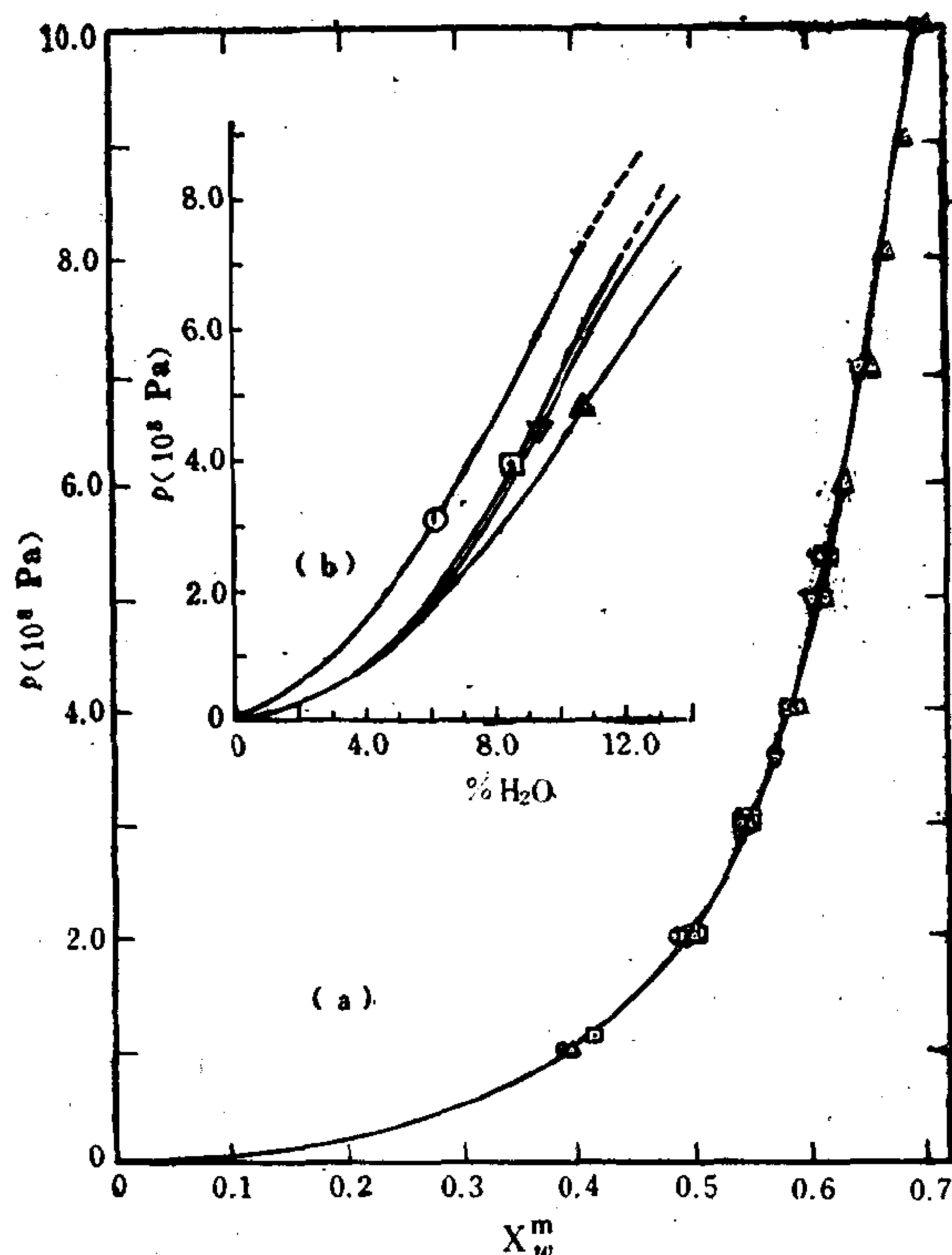


图 8.23 H_2O在硅酸盐熔浆中的溶解度
$T=1100$℃，(a)正方形—玄武岩浆；圆圈—安山岩浆，倒三角—Li伟晶岩浆；倒三角—钠长石熔浆。(b)①玄武岩浆，②安山岩浆；③钠长石熔浆（700—800℃），④Li伟晶岩熔浆（660—720℃）。（据Buruham1979）

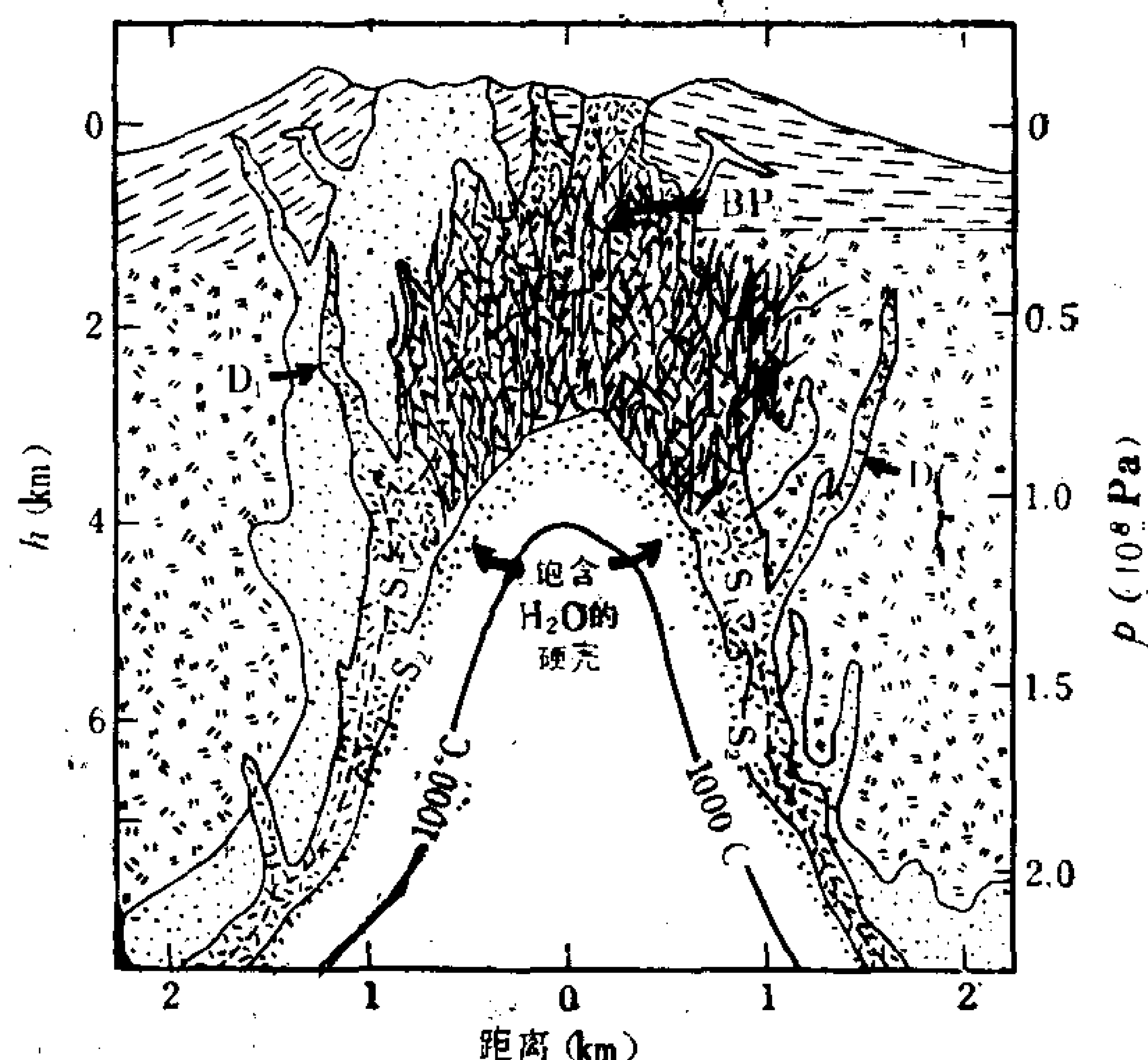


图 8.24 花岗闪长斑岩岩株水流体相分离机制示意图
D—岩脉，S_1，S_2—按相图条件估计的斜长石和角闪石固—液平衡线（据Burnham，1979）

应生成CO_3^{2-}和HCO_3^-的缘故。

2. 挥发分的分离　深部重溶作用形成的岩浆大多是水不饱和的，含水约为1％或更低，在岩浆上侵过程中因同化含水岩石及与下渗大气水的直接接触（同位素资料提供了证据）吸收了更多的水。含水量可以达到3—6％。岩浆冷却和结晶作用中由于硅酸盐矿物的晶出使岩浆中的水达到饱和状态。此时水可能以超临界流体状态分离出来。当温度下降时流体相变为富水的气相和富水的液相。

布恩汉强调，岩浆中含水足够高时达到过饱和态可以形成伟晶岩，伟晶岩是在富水的低温残余熔浆中晶出的。

岩浆结晶分异的晚期挥发相在侵入体顶部聚积和分离是一种普遍现象。具体的分离方式以及岩浆热液的性质、产物与岩浆的成分、挥发分含量及外部构造环境有关。布恩汉根据含水岩浆固结作用中熔浆—晶相—蒸气的平衡关系提出斑岩铜钼矿床成矿热液分离的地球化学模型，要点如下：

1）典型的斑岩型矿床结构为在一个较大的侵入体顶部形成一个近于垂直的指状岩枝，岩枝顶端的侵位为次火山岩相，深度约0.5—2km。

2）处于次火山侵位的花岗闪长斑岩岩株由于迅速冷却，岩体内接触带边缘结晶，首先晶出的成分是斜长石、角闪石等矿物。边缘相的固结使岩体内部造成了一个封闭环境，只

有不大的热传导，挥发分不能向外逸散。

3）岩株内部尚未结晶，温度可达1025℃，由于早期矿物的析出，残余熔浆酸化，（早期石英可以析出），以及继续冷却作用使原来含水为3.0%的溶浆达到水饱和状态。水泡形成，上升集中在岩浆室的顶部。在岩浆室内部形成一个饱含水的固结花岗闪长岩边缘相硬壳，如图8.24。

4）饱和水的岩体壳顶部厚，深处薄，对挥发分的逸散是个障碍。饱和水结晶硬壳正处在晶体-熔浆接触线上，这个带的进一步冷却发生下例反应：



饱和H_2O熔浆→晶体＋“蒸气” （8.26）

由于冷却是体系演化的总趋势，反应（8.26）在整个带上进行。产物：晶体＋“蒸气”的总体积大于溶解水的熔浆，随着整个岩浆室的冷却、结晶、以及气相的分离和顶部聚积，体系储集了巨大的机械膨胀能。据Burnham计算，该反应的体积总变化ΔV_r及体系总压力（p_{tot}）如下：

$$\Delta V_r=(1-2.3\times10^{-4}p_{tot})\left(\frac{RTX_w^m}{p_{tot}}\right)-\Delta V_m(1-X_w^m) \qquad (8.27)$$

式中X_w^m为水在岩浆中的摩尔份数；ΔV_m为结晶相熔融ΔV的平均值。

由式（8.27）可见，ΔV_r与X_w^m成正比，水饱和愈高愈形成更大的ΔV值。布恩汉称为“第二次沸腾”，即在封闭的较高温度的岩浆室顶部聚积了“蒸气”相。

5）因Cl在饱和H_2O熔浆→晶体＋“蒸气”反应中产生巨大的机械能（$p_{tot}\cdot\Delta V_r$）。在大约2km深度部位$p_{tot}\geqslant0.7\times10^8$Pa时所释出的能量可达$3\times10^{16}$J/km^3，比爆发性火山喷发所释放的能大得多。该爆发力沿应力最薄弱的方向爆裂，在岩浆的顶部几乎与地面垂直的方向破裂，形成所谓“爆破角砾岩筒”。

8.5.2 元素在共存熔浆和水溶液相之间的分配

岩浆演化过程中水流体相的形成和分离，使岩浆中的所有元素特别是微量元素又经历一次分异作用。元素各自按照亲合性在熔体和溶液两相间进行分配。布恩汉1967年首次应用实验的方法研究同花岗岩浆处于平衡的水溶液的成分。后期工作从元素分配规律阐明岩浆期后溶液的性质及其成矿意义。

1．元素在两相间的分配及影响因素　霍兰德（Holland, 1972）实验研究了Na、K、Mg、Ca、Mn、Zn、（Pb）、Cl在平衡共存硅酸盐熔体（相当于花岗岩成分）和热水溶液间的分配。并特别注意溶液中NaCl含量对分配的影响。实验条件为，$T=810-850$℃，$p=1.8-2.3\times10^8$Pa，溶液中氯离子浓度为0.53—5.82mol/kg，实验持续时间4—21d。根据每次实验结果计算了元素在两相间的分配系数K_{Me}：

$$K_{Me}=\left(\frac{X_{Me}}{X_{Na^+}^2}\right)_{溶液}\bigg/\left(\frac{X_{MeCl}}{X_{NaCl}}\right)_{熔体} \qquad (8.28)$$

结果：$K_{Mg}=0.156$，$K_{Ca}=0.38$，$K_{Mn}=6.5$，$K_{Zn}=9.5$。

各元素的分配系数值截然不同，说明了元素富集的倾向规律：Mg、Ca保留于硅酸盐熔融体中的倾向性极强；而Mn，Zn等则强烈富集于热水溶液中；Pb同Zn性质类似。

根据实验结果计算每种元素在溶液和熔体中含量比值（n_i^l/n_i^{mel}）并对应于实验溶液中氯化物浓度作图。曲线证明，这种比值与溶液相中氯化物浓度的平方成正比，亦即金属元素在溶液中的富集倾向随溶液中氯化物浓度增大而迅速增大。

实验结果有力地支持由岩浆形成成矿热液的理论，并与矿床观察到的事实相吻合。如根据Mn、Zn、Pb 等元素在两相间的分配规律可以预料，在含矿的中、酸性侵入体中氯含量应较不含矿侵入体高。在普罗维登斯（Providencio）、札卡特萨斯（Zocatecas）、墨西哥等地与贱金属矿床有成因关系的岩株，其中黑云母含0.3—0.5%Cl，而不含矿花岗岩中黑云母的Cl 含量平均只有 0.1%。目前已把岩体中的氯含量异常视为区分含矿和不含矿的标志。对斑岩铜钼矿床也有相同的影响规律。

2．钨分配系数的实验测定

当查明广东红岭钨矿成矿热液从花岗岩体分离的机制，许永胜（1986）进行了W在共存水溶液相和熔体相间分配的实验研究，测定了分配系数。实验是在塔特尔式外加压外加温实验装置上进行的。实验条件，$p=1500\times10^5$Pa，$T=700$、750、800℃，采用天然岩石试料，反应时间为 10—15h。两组实验主要是研究温度和不同挥发分对W分配系数的影响。结果表明，纯水液相中W的分配系数很低；含各种挥发分盐类的溶液中W的分配系数大大提高，如1.25molNa_2CO_3溶液中分配系数：

	800℃	750℃	700℃
$K_D=c_W^l/c_W^m$	0.085	0.35	1.5

温度降低W在水溶液相中的分配急剧上升。因此，低温水流体相自岩浆的分离更有利于W的带出。实验了几种挥发分对W分配的影响，结果分配系数由高到低的顺序是：

$$P>CO_3^{2-}>B>H_2O$$

单一种挥发分对W的作用分配系数不高（$K_D<0.30$），而多种挥发分同时存在时，分配系数增高到接近各单种挥发分分配系数之总和。因此，含多种挥发分的浓盐溶液在偏低温度下岩浆分离能够携带更多的W进入矿液。

3．络合剂的作用及其来源　霍兰德通过实验证明，Zn 在流体相与熔体相之间的分配系数K_{Zn}随NaCl的浓度增高而增大，水流体相 NaCl 摩尔浓度由 1mol/kgH_2O 增到 5mol/kgH_2O 分配系数由 2 提高到约60。岩浆期后溶液 NaCl 浓度达 1mol/kgH_2O 是一种常见的情况，因此，花岗岩浆分离出的水流体相有可能萃取岩浆中的 Zn、Pb、Cu 等重金属，成为含矿溶液。其浓集程度与络合剂NaCl 的浓度有关。

因此，维德波尔（Wedepohl, 1985）认为岩浆中作为金属元素络合剂的Cl的含量高低对成矿有重要意义。他指出花岗岩浆中的Cl 可以有两种来源：（1）来自部分熔融作用中原岩的Cl含量，据一些资料片麻岩、绿片岩、角闪岩相云母片岩含Cl达 300—200ppm，含水量为1—2%。这类岩石经部分熔融以后，熔浆分离出来的水流体相含盐度约为1mol/KgH_2O，其中Zn的分配系数约等于 1 。因此认为一般变质作用及重熔作用不一定达到高的萃取率以及形成含矿热液；为要形成富金属的岩浆期后溶液需要有含Cl 异常高的岩浆。2）岩浆中Cl的第二个来源可能由于同化混染或重熔原岩中包含膏盐地层，以及富盐的建造水、孔隙水、封存水、高盐度水加入岩浆而有利于成矿金属元素转入水流体相聚积成矿。

与此有关，对花岗岩体中金属含量与成矿的关系则出现了复杂的情况。维德波尔指出，花岗岩中 Pb、Zn 的含量并不一定指示成矿的远景。从总的金属富集机制来看，显然岩浆中某金属含量愈高愈有利于后期水流体相富集这些元素，但由于控制机制不同，两相之间的严格的平行增长关系并不存在。或许可以区分为两种情况：对产在岩体内部或接近

接触带的矿化如W、Sn、Nb、Ta，斑岩型Mo、Cu矿等，岩体的含矿性与矿化之间存在某种较直接的关系，常常测定的岩体中金属的含量（如斑岩铜矿）就包含着矿化叠加的部分；另一种为在溶液中迁移距离较远，溶液从岩浆萃取金属的分配系数也受多方面因素影响，如Pb、Zn出现更复杂的关系。在找矿和评价工作中应注意区分。

参 考 文 献

〔8.1〕 邱家骧主编，1985，«岩浆岩石学»，地质出版社。

〔8.2〕 南京大学地质学系，1981，«华南不同时代花岗岩类及其与成矿的关系»，科学出版社。

〔8.3〕 中国科学院贵阳地球化学研究所，1979，«华南花岗岩类的地球化学»，科学出版社。

〔8.4〕 于国梁，1986，元素分配系数和矿物、熔体成分（结构）关系及其地球化学意义，地质科技情报N.4。

〔8.5〕 莫宣学，1985，岩浆熔体结构，地质科技情报N.2。

〔8.6〕 曹荣龙等1986中国东部含地幔源包体富碱熔岩两个岩石系列的岩浆成因研究，地球化学文集。

〔8.7〕 Yoder, H. S. JR, 1976, «玄武岩浆成因»，中译本，1982，地质出版社。

〔8.8〕 牛来正夫，1973，«火成论»地质出版社，中译本1980。

〔8.9〕 Roedder, E., 1979, 岩浆包裹体的成因意义，国外地质，1985。N. 3。

〔9.10〕 Wyllie, P. J., 1983, Experimental studies on biotite-and muscovite-granites and some crustal magmatic sources. Migmatites, Melting and Metamorphism. Shiva Publish. Lim.

〔8.11〕 Burnham, C. W., 1979, The importance of volatile constituents. The Evolution of The Igneous Rocks. Princeton Univ. Press.

〔8.12〕 Hess, P. C., 1980, Polymerization model for silicate melts. Physics of Magmatic Processes. Princeton Univ. Press.

〔8.13〕 Mekenzie, D., 1984, The generation and composition of partially melten rock. J. Petrology, vol. 25. 713-765.

〔8.14〕 Wyllie, P. J., 1979, Petrogenesis and The physics of the Earth. The Evolution of The Igeous rocks. Princeton Univ. Press.

〔8.15〕 Myson, B. O., Virgo, D. and Seifert, F. A., 1982, The structure of silicate melts. «Implication for Chemical and Physical Properties of Natural Magmas» Reviews of Geophysics and Space Physics. Vol. 20. N. 3 153-183.

〔8.16〕 Roedder, E., 1979, Silicate liquid immiscibility in magmas. The Evolution of the Igneous Rocks. Princeton Univ. Press.

〔8.17〕 Johannes, W., 1983, Metastable melting in granite and related systems. Migmatites, Melting and Metamorphism. Shiva Publishing Limited.

〔8.18〕 Harskin, L. A., 1984, Petrogenetic modelling-use of rare earth elements. In; Ed. by Htenderson, P., Rare Earth Elements Geochemistry. Elsever.

第九章　有机地球化学

生物圈的作用和影响遍及地球表层的各个领域。这里既包括生物改变大气圈、水圈和沉积岩石圈化学特征及控制和影响元素迁移的作用，同时还包括非生物成因有机化合物在地球早期的发生、发展和终于导致生命的出现，以及生物成因有机化合物的变化、聚集、转移与其对许多元素分配和浓集的影响。

为了研究生物圈的地球化学，维尔纳茨基和以后的维诺格拉多夫在本世纪初创立和发展了生物地球化学。这个地球化学分枝侧重研究生物参与的地球化学作用，即生物地球化学作用。近二十年来，由于能源、矿产资源、海洋、环境和生命等科学发展的促进，地球化学通过与有机化学和生物学、生物化学等的杂交和渗透，迅速发展了自己的一个重要分枝——有机地球化学。有机地球化学主要研究天然产出有机物质的组成、结构和性质，它们在地质体中的分布、转化和参与地质-地球化学营力的作用。因此，在某种意义上讲，有机地球化学是拓宽了生物地球化学研究的对象和内容。

有机地球化学的研究领域包括基础和应用两个方面。前一领域包括：(1) 有机碳在宇宙天体和地球物质演化过程中的演化，亦即探讨无机物质，诸如 CH_4、H_2O、CO_2 和 NH_3 等逐步演化产生简单有机化合物和生物大分子，以及在生物圈出现后，这些有机质随生物进化的进一步演化；(2) 生物死亡埋藏后有机体的生物降解及有机大分子的热降解与聚合，并最终转化为 CH_4、H_2O、CO_2 和石墨等无机物的演化全过程；(3) 生物标志化合物的研究，为判别沉积岩有机物质来源、沉积和成岩作用的物理化学条件提供依据。后一领域体现为上述基础研究的应用，具体包括：(a) 石油、天然气、煤等可燃性矿产的成因和远景评价的有机地球化学研究；(b) 关于 U、Cu、Pb、Zn、Mn、Fe、Au、Hg 等金属元素富集成矿的有机地球化学研究；(c) 在环境研究中的应用等。

9.1 自然界的有机物质

9.1.1 自然界有机质的分布与类型

与无机化合物不同，绝大多数有机化合物均由其中含有高达10万个原子的大而复杂的分子所组成。有机质结构和行为取决于这些不规则形状的分子，这些分子内部具有很强的共价键，而分子间以相对弱的分子键相连接。这种差别及有机质的多样和复杂性主要归因于碳原子的键性。一个碳原子能与其它碳原子和几种其它元素的原子形成单共价键（共用一对电子）或者双共价键（共用两对或更多对电子）。这不仅造成有机化合物成分的多样性，而且还导致有机化合物具有众多的同分异构体（具有相同的化学成分式，但分子结构不同）。

自然界中组成植物和动物的有机质一般可划分为五类：(1) 蛋白质，(2)脂类(脂肪)，(3) 碳水化合物，(4) 色素和 (5) 木质素。它们在各类植物和动物中的分配见表 9.1，其化学成分见表9.2。

表 9.1 生物的成分

物质	主要组分的含量（重量%）			
	蛋白质	碳水化合物	脂类	木质素
植物：				
云杉木	1	66	4	29
橡树叶	6	52	5	37
苏格兰松的针叶	8	47	28	17
海洋浮游植物	23	66	11	0
硅藻	29	63	8	0
石松子	8	42	50	0
动物：				
浮游动物（混合物）	60	22	18	0
桡脚类	65	25	10	0
蚝	55	33	12	0
较高等无脊椎动物	70	20	10	0

资料来源：Freeman 和 Company

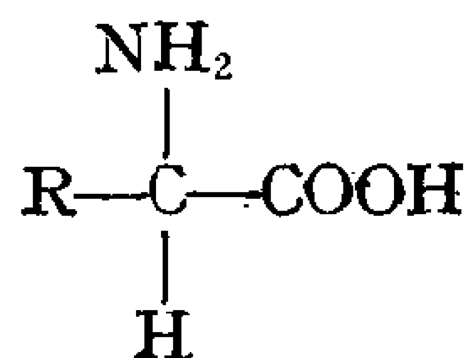
表 9.2 有机质的典型成分（重量%）

有机质	C	O	H
蛋白质	51	22	7
脂类（脂肪）	69	18	10
碳水化合物	44	49	6
木质素	53	27	5
近代沉积物中的有机质	56	30	8
沉积岩中的有机质	64	23	9
石油	79—89	—	9—15
泥炭	50—65	28—45	6—7
褐煤	65—78	16—28	5—6
沥青煤（烟煤）	78—87	5—16	5—6
无烟煤	87—91	2—5	4—5

资料来源：Wedepohl,K.H.,1971

在各类地质体中常见的有机质有：

1）氨基酸　氨基酸类是以下列一般结构为特征的物质：



其中R代表C、O、H和N原子的各种结合体。氨基酸类均具有高的分子量，它们的结合即构成蛋白质。

有机体死亡后，蛋白氨基酸保存于遗骸、贝壳和类似的沉积物中。游离氨基酸在生物体中就有，土壤中含氨基酸达0.2mg/g；海水中为0.1mg/l；现代沉积物中达0.5mg/g。在古代沉积岩中，如贝壳等化石硬体与硅质岩类中氨基酸保存最好。部分古代氨基酸与非

蛋白质聚合物结合成腐植质，部分呈吸附状态存在。

2）脂类　这个术语没有特殊的化学含义。脂类系指不溶于水但溶于有机溶剂（乙醚和苯）中的一类相互有关的物质。它们在生物机体中起储存能量的作用，俗称为脂肪。脂肪分解成脂肪酸（RCOOH），含量最多的是甘油脂肪酸。土壤、泥炭、沉积物、岩石和天然水体中均含有脂肪酸，海水中含量可达700mg/l，主要为棕榈酸和硬脂酸。脂肪酸与其它脂类可聚合成聚脂类。

接近脂类的植物胶质、树脂和烃，统称泛脂类。植物胶质很稳定，成为化石的植物胶质有如琥珀。烃在生物体中通常少于$n\cdot10^{-5}\%$，但在某些浮游生物中含量较高。土壤和泥炭中含量一般为$n\cdot10^{-3}\%$（干沉积物）。

脂类可以转化成沉积物中的沥青类，亦可结合到腐植质与干酪根中。

3）碳水化合物　在生物机体中碳水化合物起着重要能源和提供食物的作用。简单的碳水化合物溶于水，成为速效的能源，而与脂类提供长期能储存的情况不同。多数碳水化

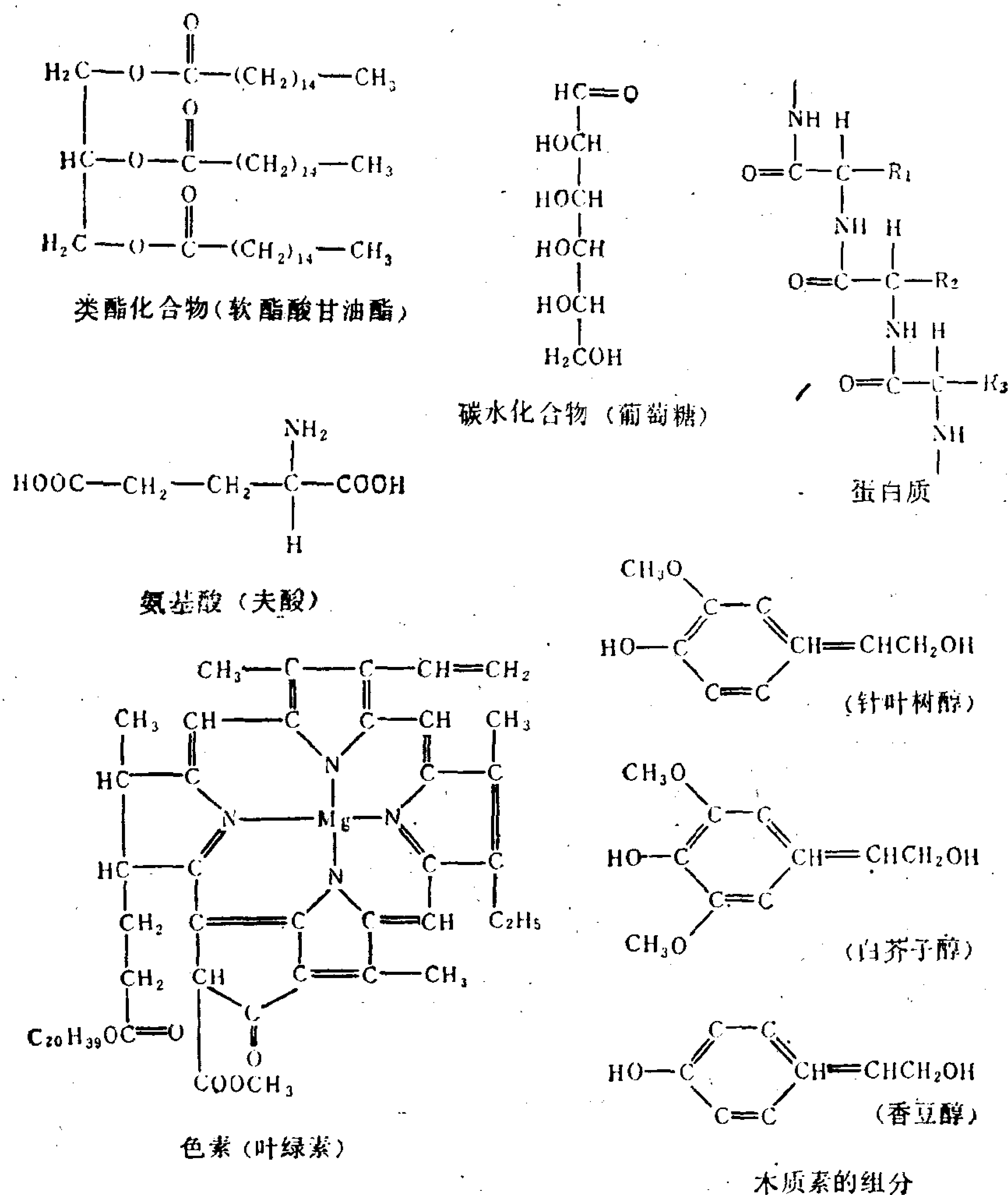


图 9.1　几种主要有机化合物的结构[6,6]（据 Brownlow，1979）

字母之间的线条代表单一或双的共价键；在蛋白质的例子中，R_1、R_2和R_3为不需要表示一般结构的分子的部分，不是专门的符号

合物具有$C_x(H_2O)_y$型的分子式（图9.1）。糖、淀粉、纤维素和果胶等均可做为能源的碳水化合物。几丁质也属于碳水化合物类，它在某些植物和动物中起结构物质的作用。

碳水化合物亦称醣。水生低等动物中占优势的为单醣（葡萄糖、半乳糖、甘露糖）。醣在湖水、海水中含量达0.02mg/l。在土壤和泥炭中既有单醣，又有低聚醣(麦芽糖等)。在腐泥煤中，碳水化合物占有机质总量的40%。在古生代沉积岩中，它们存在于高聚醣中或吸附在矿物质上，含量不超过0.6mg/g。

纤维素由数千个单醣单体组成，是一种天然有机高分子化合物，半维素也是一种重要的聚合醣。氨基醣在土壤和现代沉积中达1mg/g，在古代沉积岩中达0.1mg/g。

4）色素及其衍生物　植物、动物和沉积物中均存在着色素。它们包括三大类：第一类为叶绿素色素，包括叶绿素和卟啉；第二类为叶红素，包括橙色素、胡萝卜素和叶黄素；第三类为黄素朊、黄色素等。沉积岩中分布的主要是色素的稳定形式，即金属卟啉。另一部分色素则结合于干酪根内。叶绿素的结构见图9.1。

5）木质素　木质素的总成分与碳水化合物类似，它与纤维素一道，是植物细胞壁的主要组分。在干木的重量中木质素约占25%。木质素的结构是图9.1表示的那些单位的复杂组合。木质素的这些结构单位是由很强的键连结在一起的，因此，木质素对化学处理与腐烂作用均有很强的抗性。

6）腐植酸与干酪根　木质素和其它一些有机质分解后形成腐植质（腐植酸和有关化合物）。腐植质是极复杂的高分子量化合物的混合物。腐植酸是腐植质的主要成分，是其中能溶于碱溶液的部分。腐植质广泛分布于土壤、天然水、沉积物、沉积岩、泥炭、褐煤及部分烟煤中。

腐植质一般分为三类：胡敏素不溶于碱溶液而溶于乙酰溴；胡敏酸是碱抽提液中能被无机酸沉淀的部分；富啡酸为碱抽提液用酸处理后留在溶液中的部分。胡敏酸与富啡酸总称腐植酸。

干酪根是沉淀物和沉积岩中不溶性的有机质，一般占沉积有机质的95%以上。腐植酸与腐植质可以视为生物死亡埋藏、腐解聚合后，向干酪根转化的中间产物。

干酪根按其原始母质与性质可以划分为三类：(1）腐泥型，主要由动物与低等植物遗体组成，富含脂类化合物与蛋白质的分解产物，以脂肪烃结构为特征，H/C比值高；(2）腐植型干酪根，主要由高等植物遗体组成，富含木质素与碳水化合物分解产物，以芳烃结构（见后）为特征，H/C比值低；(3）腐植—腐泥型，为上述两类干酪根的过渡型。

在宇宙天体和前寒武纪古老岩石中已发现了某些有机化合物。详细研究澳大利亚的默奇森碳质球粒陨石，已鉴定出52种氨基酸，并且还发现烃类、杂环化合物与脂肪酸等。我国吉林普通球粒陨石中，也分析鉴定出一系列有机化合物，诸如正烷烃、植烷、姥鲛烷、钒卟啉、镍卟啉等。在月球的岩石中也发现了氨基酸、卟啉、类卟啉等。现已在10—30亿年前的古老岩石中发现许多有机化合物，其中包括有生物意义的化合物。

对于生命出现以前的有机化合物，一般认为它们是由CH_4、H_2O、CO_2和NH_3等无机化合物在特殊的自然条件下合成的，并且是生命起源的必要基础。为了证明上述设想，已经进行了某些模拟性实验研究。根据尤里(H. C. Urey)，提出的地球早期状态对于生命起源具有重要意义的推断，米勒（S. L. Miller, 1953, 1959, 1972）模拟原始大气与海洋环境，用CH_4、NH_3、H_2O和H_2的混合气体通过电火花实验，合成了生物学上重要的化合

物一氨基酸。从而提出了著名的有关生命起源的米勒一尤里模型。最近，迪根斯（E. T. Degens, 1978）强调矿物一有机质的相互作用，并提出了一个新模型。他认为原始地球表层岩石中的无机碳化合物，在矿物的催化作用下，可以生成有机大分子，如肽、多糖、脂与核酸等，从而形成了细胞出现前的原始生物圈。

9.1.2 有机反应、能量的转换与储存

在地质环境中，经常发生的有机反应主要有以下几类，现分别加以简介。

1．光合作用　一般系指绿色植物利用CO_2和H_2O，并以阳光为能源和以绿色色素（叶绿素）为催化剂，结果生产出碳水化合物和放出游离氧的有机反应：



$$6CO_2+6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6+6O_2$$

在此反应中，$\Delta G=2878592J(688000cal)$，$\Delta H=2815832J(673000cal)$，因此为吸热反应，如要使反应由左向右进行，必须有能量的供应，太阳的辐射能就起了这样的作用。于是通过光合作用，阳光的辐射能被转化为有机化合物的化学能，当生物死亡埋藏后，这种能量即被储存于由生物机体转化形成的煤、石油、油页岩和天然气等中。

实际上光合作用并不像上式表示的那样简单，它包含着一系列目前仍未搞清楚的步骤。这个反应是植物和动物中所有有机物质的最终来源：不仅碳水化合物，而且还有脂肪和蛋白质均为通过这种途径从固定碳而产生。在不断更新大气圈中游离氧的供应方面光合作用的意义也是重大的。

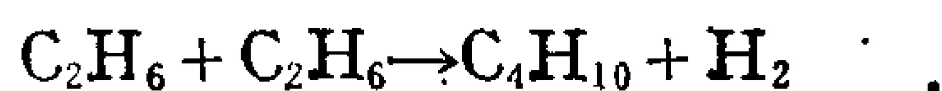
2．充氧条件下的腐解作用　在有充足游离氧存在的条件下，腐解作用代表光合作用的反过程。同光合作用反应一样，腐解反应也是通过许多复杂的步骤而进行，其最终产物是CO_2和H_2O。有机质燃烧时，反应进行得更加迅速。在呼吸过程中，动物也同样以此反应来提供能量。所以腐解、燃烧和呼吸是保持大气圈中CO_2供应的三个主要过程。

地球发展到今天，在光合作用与呼吸作用之间似乎建立起某种动态平衡，所以光合作用已不能增加地球表面的游离氧，除非某些有机产物被从再氧化的循环中排除出去。但在整个地质历史中光合作用曾经大大超过呼吸作用，由之造成的过剩能量均在被埋藏保存的有机物质中储存起来。

3．缺氧条件下的腐解作用　在缺氧或近于缺氧的条件下，腐解作用是更加复杂的过程，在其中有机化合物要经历一种部分的内部氧化（燃烧）反应。在原化合物中存在的许多O与C结合以形成CO；剩余的碳可能转变成烃类或者与氢结合；少部分的氧可能形成复杂结构的化合物。缺氧腐解反应进行的方向取决于许多因素，诸如原始物质的性质，温度，隔绝氧的程度以及存在的细菌类型。

4．还原反应　在反应过程中，一种化合物的氧的数量减少或者氢的数量增加，凡属这种性质的反应均谓之还原反应。例如，如果一种含氧的有机化合物转变为一种烃，不管转化通过何种方法实现，该反应必包含还原反应。如果氢被加入到一种未饱和化合物中去，以致形成一种饱和化合物，则该过程亦是还原反应。氢被加入的还原反应常常也谓之氢化（hydrogenation）。

5．聚合反应　通过使较小分子联合起来形成大分子的任何过程均属聚合反应。在植物中通过6-碳糖单位联合形成淀粉和纤维素及通过氨基酸类结合成为坚强的蛋白质链，这些均为典型聚合反应的例子。关于石油成因的一种假说认为，按下列反应，可以发生简单烃转化为复杂烃的聚合反应：



$$C_2H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_{10} + H_2$$

必须注意，在饱和烃类中的这种反应必然常常导致氢做为一种副产品而形成。

6．解聚合反应　将大分子分裂为小分子单位的过程叫做解聚合反应，它是聚合过程的反过程。例如，淀粉分解为糖和蛋白质分解成氨基酸均为解聚合反应的典型代表。长链烃类通过受热或催化剂作用（或两者的共同作用）而发生的解聚合反应常被称为裂解。其简单的例子为辛烷的裂解：



$$C_8H_{18} \rightarrow 2C_2H_4 + C_4H_{10}$$

必须注意，一种饱和烃的裂解常常在产物中出现未饱和的化合物，除非在裂解发生时有氢存在情况下才可不同。

从上述关于有机反应的描述中可以看出，它们与一般的无机反应有很多不同之点。有机反应的主要特征为：（1）起始反应物质一般为复杂的混合物，而不是单个的化合物，并且常常无法确定这些混合物中某些组分的精确化学式；（2）反应进行得慢，且常不完全；（3）混合物组分反应的一般过程能够说明，但每种物质反应的细节常不清楚；（4）一种复杂有机分子一般能按不同的途径，在能量粗略相等的不同反应中及在某种由一些叫做酶的有机催化剂促成的反应中发生作用。这些与无机反应不同之点表明，诸如平衡、自由能和氧化电位等这类概念不再有多大的帮助。对于实验室内的有机反应说来，单个物质能够分开，变量能够控制，所以上述定量概念仍然有效。

9.1.3　碳的地球化学循环

碳虽然不是一种丰度较大的元素，但是它却在地球化学中起着重要作用。这是因为碳是一种既在地球的有机体系又在地球的无机体系中广泛参与作用的元素。在大气圈中它呈气体形式产出（CO_2），在水圈中成为各种离子的组成部分（HCO_3^-、H_2CO_3、CO_3^{2-}等）。在活着的和死去的有机质（蛋白质、碳水化合物、腐植酸、烃、碳酸钙等）它为主要元素，而在碳酸盐沉积物和沉积岩（方解石、文石、白云石）中它也为主要组分。这些不同的碳的存在场所均可视为它的储存库，在这些储存库之间通过各种有机和无机过程发生着碳的交换。图9.2概括了碳的地球化学循环。

碳循环从大气中的CO_2开始，绿色植物首先利用它通过光合作用合成生物体的大分子，成为植物的组织。某些植物自然死亡，另一些被食草动物所消耗。接着食草动物本身又被食肉动物所吞吃，而某些食肉动物再被其它食肉动物所吞食，甚至大多数死亡的有机体也为食腐生物所消耗。因此，光合作用几乎是所有生物营养的最终来源。然而，这一点是很清楚的，假如地球上不存在将CO_2释放回大气圈的过程，则大气圈中的CO_2势必日益贫化，光合作用也将停止。事实上动物和植物的呼吸，死亡动、植物机体的细菌分解和自然氧化以及人类燃烧矿物燃料、煤层原地的自燃和原油渗出物的氧化等均是向大气圈提供CO_2的过程。其中动、植物的呼吸是最主要的最直接释放CO_2的过程。

这种碳的循环并非是百分之百有效的。少量的有机质，由于被隔离到不能发生氧化来形成CO_2的环境中（例如，深埋的沉积物中的分散有机质、煤、石油、碳酸盐岩等），而不断脱离这种循环。据盖雷斯和佩曲（Garrels和Petry, 1974）的估计，这部分脱离循环圈的有机质的量远远不到循环总碳量的1%，但是在悠久的地质时期内这个小小的通量已经造成了极大量石化的有机碳。

9.1.4　有机质的同位素研究

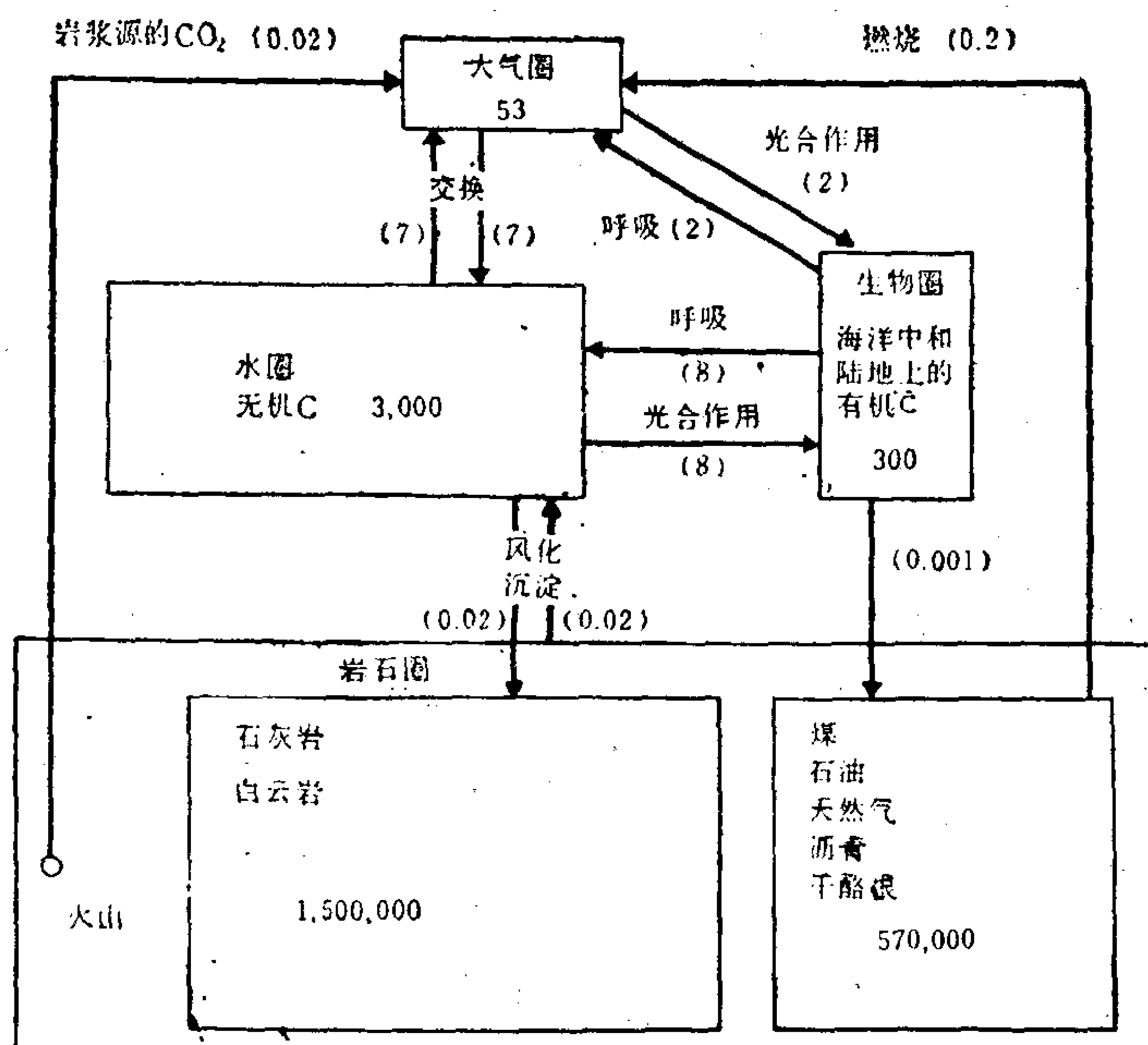


图 9.2 碳的地球化学循环(据Stumm和Morgen, 1970)

地球表面的碳量为10^{15}mole,括弧中的数字表示碳循环的速率,以10^{15}mole/a计

近年来,同位素地球化学已广泛应用于有机地球化学的研究,并已取得一些有意义的结果。

生物能够使C、H、O、S和N等轻元素的同位素发生分馏。一般情况下,生物倾向富集这些元素同位素中的较轻者,将它们聚集于自己的机体组织及新陈代谢的产物中。这是由于在动力学反应中较轻同位素的作用速率较大的缘故。在测定不同地球化学环境中有机质碳同位素组成的基础上发现,其中存在小而有规律的变化(图9.3)。结果表明,营光合作用的有机体相对于大气的或溶解于水中的初始CO_2,其同位素组成中^{12}C大约富集10—20%;陆地植物显示出较之海洋有机体更富^{12}C的倾向,这反映了大气CO_2与海洋HCO_3^-之间在$\delta^{13}C$方面的差异(前者的$\delta^{13}C=-7—-10‰$,后者的为$-1—-2‰$)。有机质的降解造成所形成的CO_2进一步富集^{12}C。可以预料,在一个封闭体系中有机质的产生和分解的反复循环可以导致^{12}C的富集高达9%。在生物机体中H和C的较轻同位素一般优先富集于脂肪中。

上述规律可以用来指示地质体中碳的来源和判别某些含碳化合物的成因。例如,石油中^{12}C的浓度高可以说明石油来源于脂肪酸类的降解过程。碳同位素组成已用于区别甲烷的成因,其根据是生物成因甲烷的$\delta^{13}C$为$-55—-85‰$,而深部热裂解生成的甲烷则为$-25—60‰$。

放射性^{14}C也能用于碳循环的研究。例如,土壤中正在腐解有机质的$^{14}C/^{12}C$比值是随时间而变化的,因此,通过对该比值的测定就能估计出腐解过程的速率。

9.1.5 生物标志化合物

生物标志化合物,又称化学化石、地球化学化石、或指纹化合物等。它们是地质体中

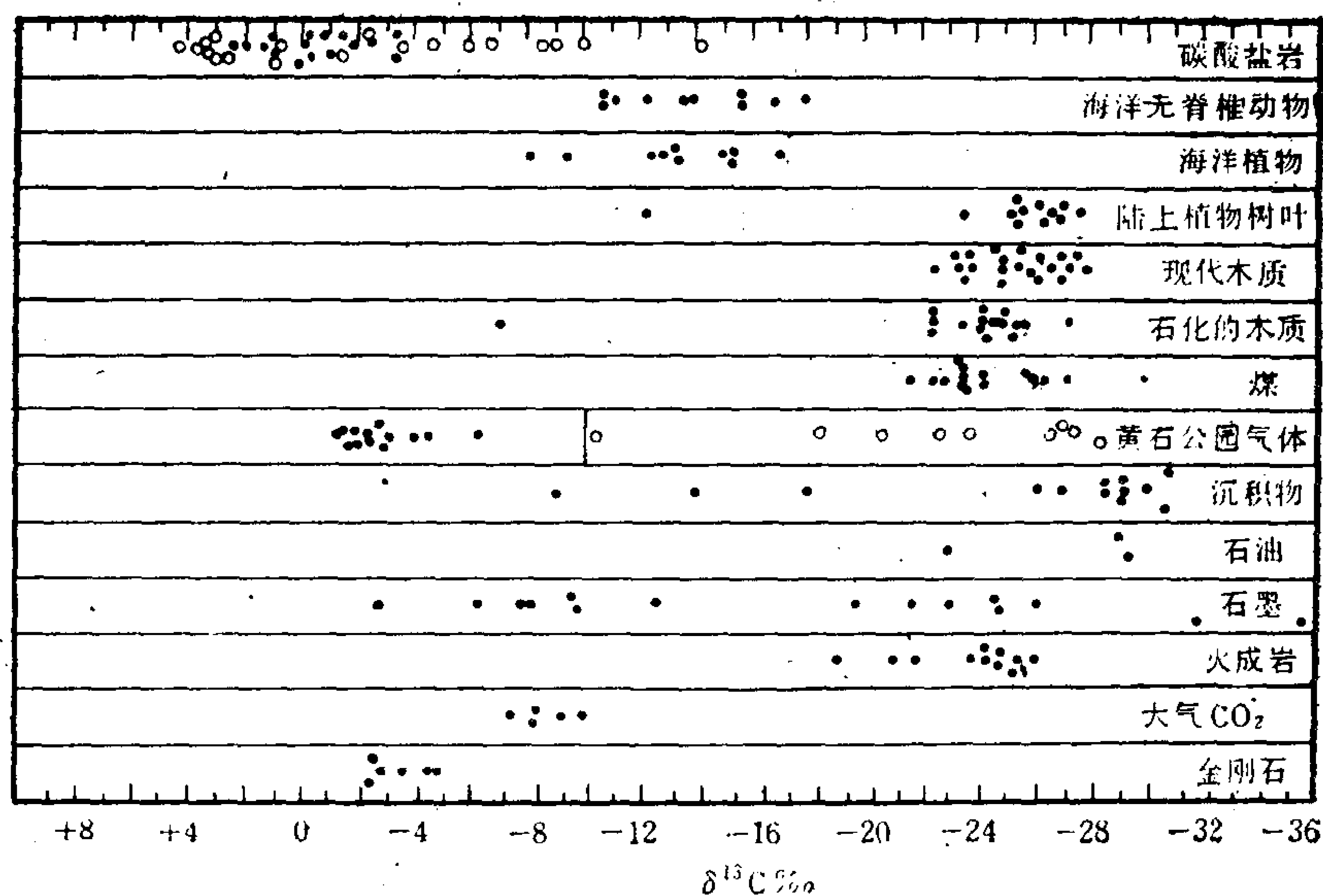


图 9.3 碳同位素丰度

(据Craig, 1953)

分布的一类含氢的，有时还含氧、氮和其它杂原子的碳化合物，通过对比它们及其生物前身物质，可以推断其成因，并提供重要的地质、地球化学信息。

生物标志化合物所提供的信息包括：(1) 不同化合物的相对丰度，如正烷烃奇偶优势、植烷与姥鲛烷的比值等；(2) 有机物质的分子结构，特别是有机分子的立体化学，愈是复杂的化合物往往含有的信息愈多；(3) 烃类、脂肪酸、腐植酸等的同位素组成。

生物标志化合物所提供的这些信息可应用于判别沉积物的物质来源，区分海相成因和陆相成因，推断沉积物沉积时期和早期成岩阶段的物理化学环境（氧化-还原条件、沉积环境的营养状况等）及成岩作用的强度等。

目前，研究得最多的生物标志化合物为饱和烃类，其次是卟啉和氨基酸。在不成熟的年青沉积物中，研究得较多的还有脂肪酸、醇和绿素。

现在一般采用气相色谱分析和质谱分析技术来测定生物标志化合物的相对丰度和结构。气相色谱与质谱分析的联合应用能够取得更好的效果。这些方法能确定有机化合物（*n*-烷烃）每个分子中碳原子的数目（图9.4）。

下面将举几个应用生物标志化合物解决某些地质-地球化学问题的实例。

1) 指示沉积岩中有机物质的来源 正烷烃广泛分布于古代沉积岩、现代沉积物与生物体中。不同碳数的正烷烃相对丰度可以反映沉积物中有机质的来源。

陆源高等植物角质蜡中的正烷烃主要集中分布于高碳数部分（每个分子中含碳原子数目多），即n-C_{27}、C_{29}、C_{31}、和C_{33}，而低等水生生物，如海藻的正烷烃集中分布于C_{23}以下的低碳数部分（图9.5）。

古代沉积岩中正烷烃的类似分布状况同样反映了不同的物源状况。图 9.6 表明西非下白垩统沉积有机质应来源于藻类，正烷烃主峰碳为n-C_{15}与n-C_{17}，而美国尤英塔盆地中始新统沉积有机质应为混合来源，即有些来源于藻类（n-C_{15}，C_{17}）和另一些来源于高等植

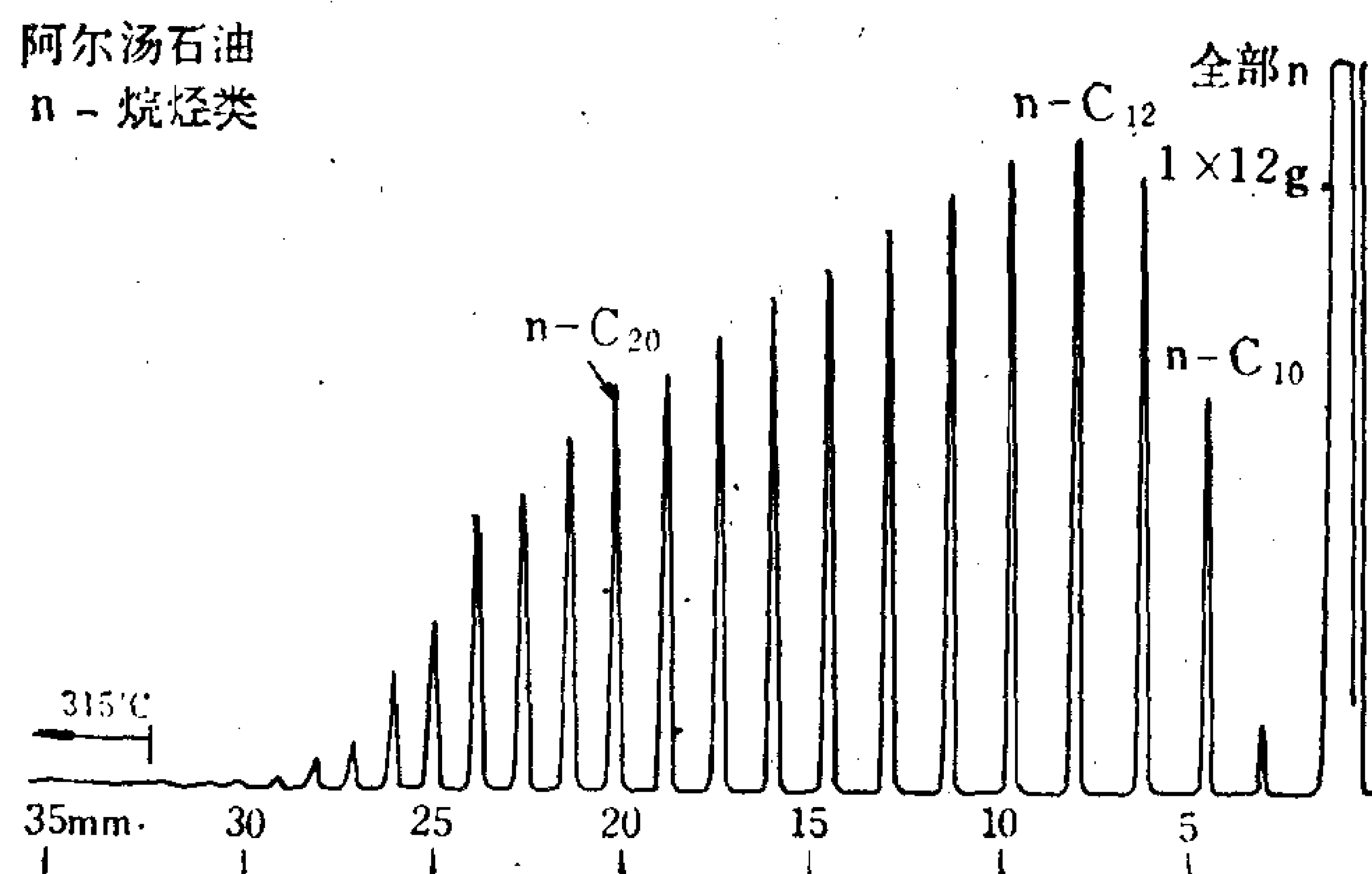


图 9.4　一个澳大利亚原油样品的n-烷烃的气相色谱

（据Mathews等，1971）注：n-C_{20}等表示每个烷烃分子中的碳原子数

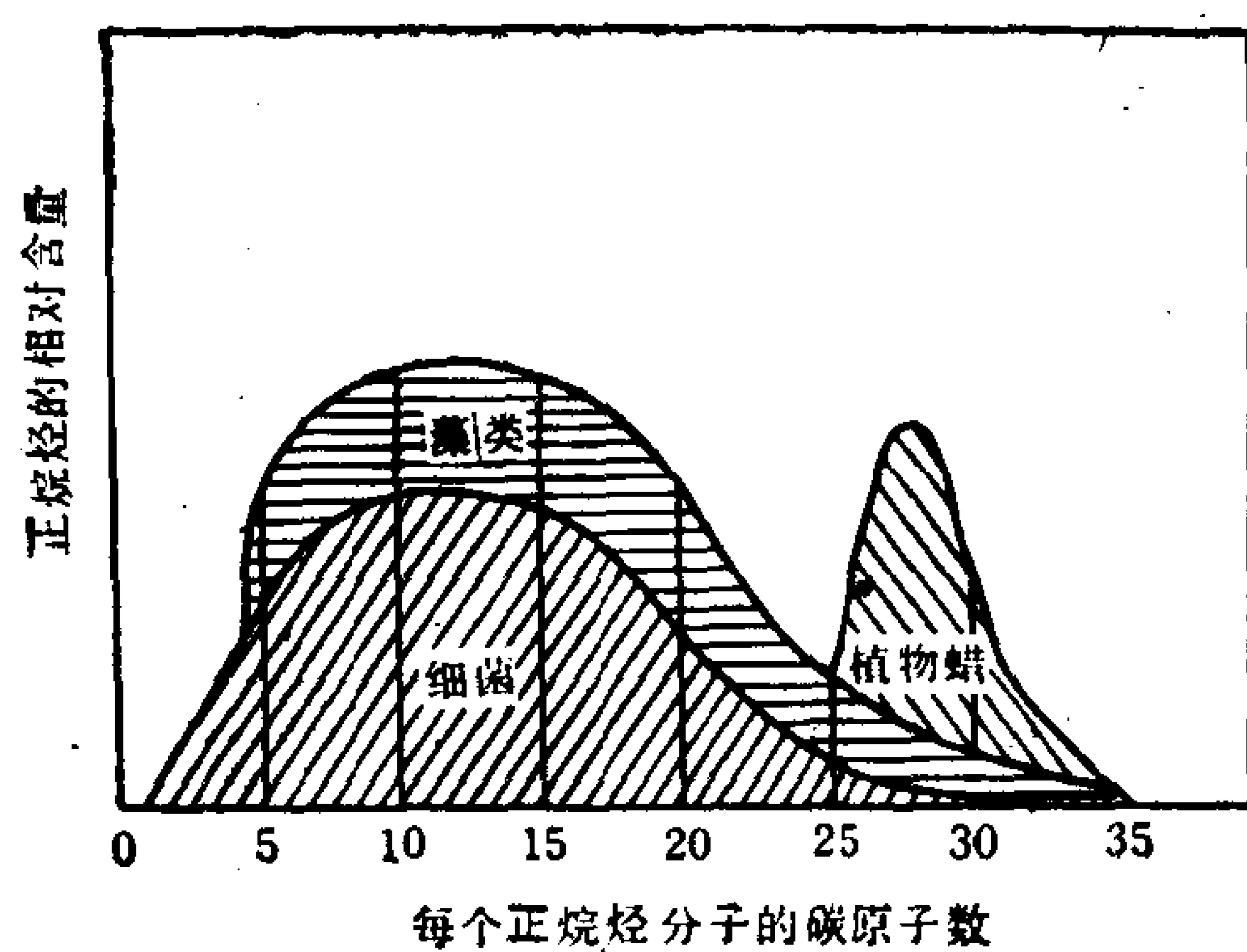


图 9.5　各种生物所提供的不同类型正烷烃

（据G. W. M.Lijembach，1975）

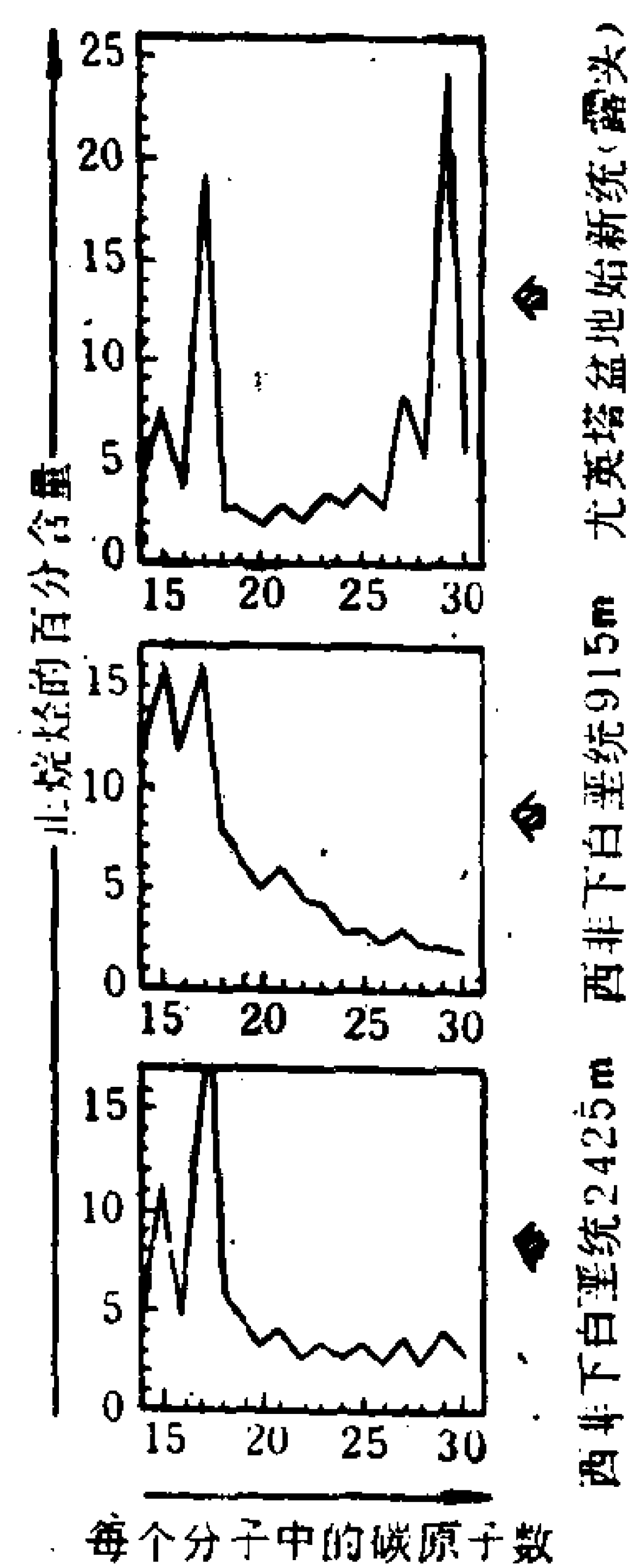


图 9.6　尤英塔始新统沉积和西非下白垩统沉积的正烷烃分布曲线

（据Tissot和Welt，1978）

物（n-C_{27}，C_{29}）。

正烷烃高碳数部分奇数碳分子与偶数碳分子的相对丰度也具有重要指示成因的意义。奇数碳分子丰度与偶数碳分子丰度的比值可以用碳优势指数 CPI❶（carbon preference index）或奇偶优势OEP❷（odd-even predominance）来表示。现代沉积物中正烷烃 CPI 值一般为2—5.5，海相低等生物物源的沉积有机质具有较低的CPI 值，而陆相高等植物母质沉积形成的有机质则具有十分高的CPI 值。

2）指示沉积物的成熟度　古代沉积岩中正烷烃的 CPI 值会随着热成熟度增高而逐渐减小到 1 左右，即奇偶优势消失。布雷和艾万斯根据各种样品的CPI 数据统计，结果证实了这一规律（图9.7）。因此，CPI 值可用于指示沉积物的热成熟度。

3）指示环境的氧化—还原条件　正烷烃偶碳优势出现在强还原环境或有蒸发岩、碳酸盐岩产出环境。因为在强还原环境中，植醇或正脂肪酸、醇所发生的还原作用，超过它们的羧基作用，从而可能形成偶碳优势。在以蒙脱石、伊利石做催化剂时，正脂肪酸脱羧基只失掉一个碳原子，形成奇碳优势正烷烃，而在以方解石做催化剂时，则使正脂肪酸的 β键破裂，失去两个碳原子，形成偶碳优势正烷烃。卢松年等（1985）研究表明，偶碳优势与低的姥值比（Pr/Ph—姥鲛烷/植烷含量比值）相伴出现，Pr/Ph比值大小并不随深度或层位出现带倾向性的变化。他们根据我国东台坳陷下第三系沉积物偶碳占优势、Pr/Ph 比值低及其它生物标志化合物特征，推断该系中的阜二、四段沉积物应为强还原环境下的产物，其生物先体类型以浮游生物为主；阜三段和戴一段则以高等植物为主，但是也有强还原环境浮游生物出现的部位。

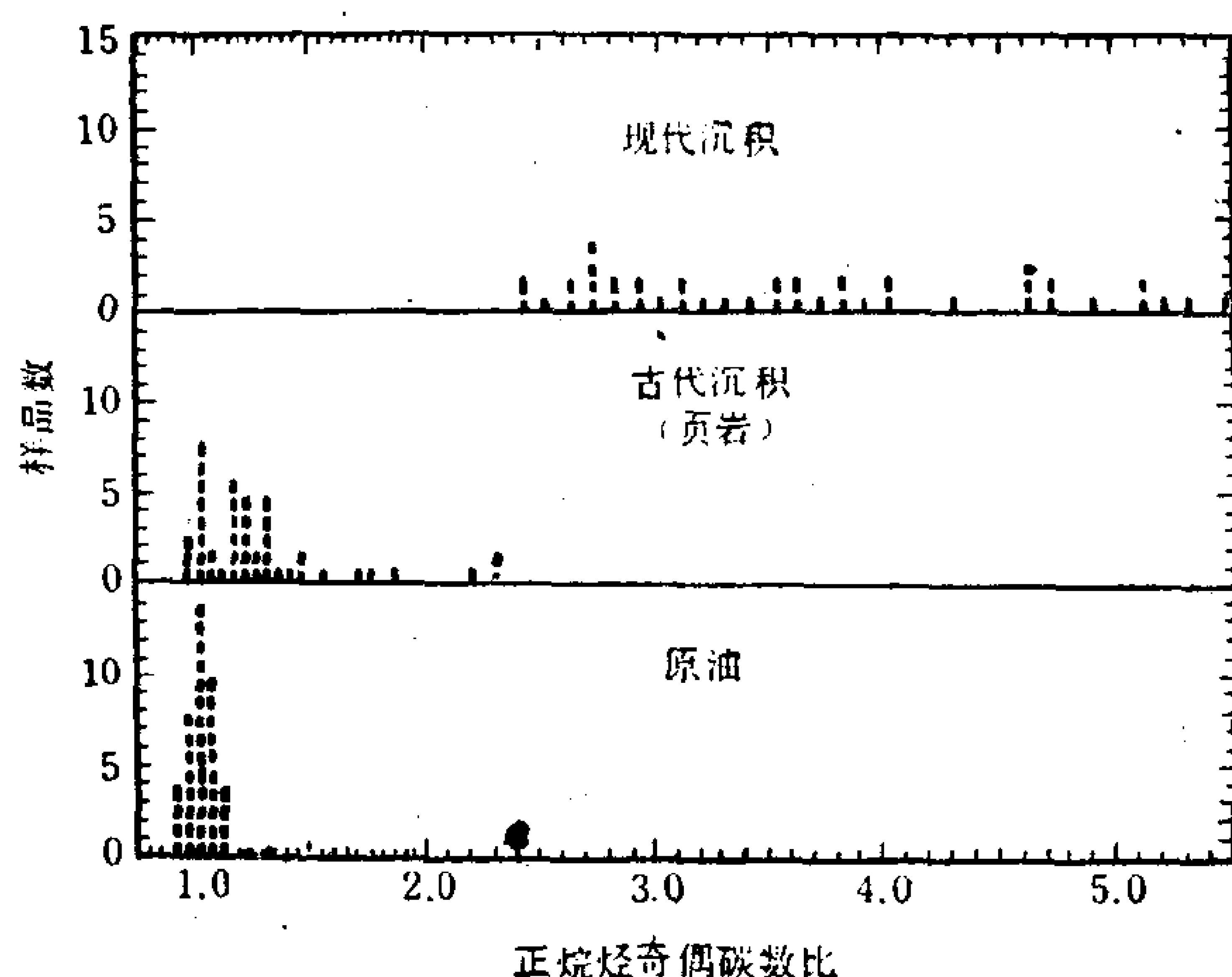


图 9.7　沉积物抽提物及原油的CPI值分布
（据E. E. Breay和E. D. Evans, 1961）

9.2　矿床的有机地球化学研究

与生物活动和有机质演化有关的矿床可划分为两类：可燃类矿床和非可燃性矿床。前一类包括煤、石油和天然气等，后一类包括生物成因石灰岩、硅矿床、硫矿床以及某些金

---

❶ CPI值是以$C_{29}H_{60}$为中心，$C_{24}H_{50}$到$C_{34}H_{70}$的重量百分数C_i按下式计算：

$$CPI=\sum_{i=12}^{16}C_{2i+1}\left[\frac{1}{\sum_{i=12}^{16}C_{2i}}+\frac{1}{\sum_{i=12}^{16}C_{2i+1}}\right]$$

❷ OEP值是取 5 个相邻的重正烷烃（n-C_{23}以上）的重量百分数按下式计算：

$$OEP=\left[\frac{C_i+6C_{i+2}+C_{i+4}}{4C_{i+1}+4C_{i+3}}\right]^{(-1)i+1}$$

属矿床（层控矿床居多）。有机地球化学和生物地球化学的发展，对理解这些矿床的成因起了极重要的作用。

9.2.1 煤的有机地球化学

地质证据已使人们充分相信煤是由陆上植物遗骸所形成。虽然有相当多种的次要组分—蛋白质、香精油、有机酸及其盐类、鞣酸等，参加植物的成分，但植物的主要组分为纤维素和木质素。纤维素的经验化学式为$C_6H_{10}O_5$，木质素的接近为$C_{12}H_{18}O_9$，所以两者在C、H和O的比例方面相差不大。然而木质素的结构属芳香族（芳烃）型，它由碳原子的环状团所构成，苯环为这种结构的一个熟知的例子（图9.8）。纤维素的结构则不同，这是属于脂类的性质（图9.8）。煤基本由芳香族和脂类化合物组成。加之，木质素具有较强抵抗微生物腐蚀的性能，而纤维素容易分解为CO_2、CH_4和脂肪酸。鉴于上述情况，多数人认为木质素应为煤的主要母质。当然这并不排除纤维素参加成煤的可能，何况已有证据说明，纤维素在类似成煤的那种条件下也能够转变为芳香族化合物。

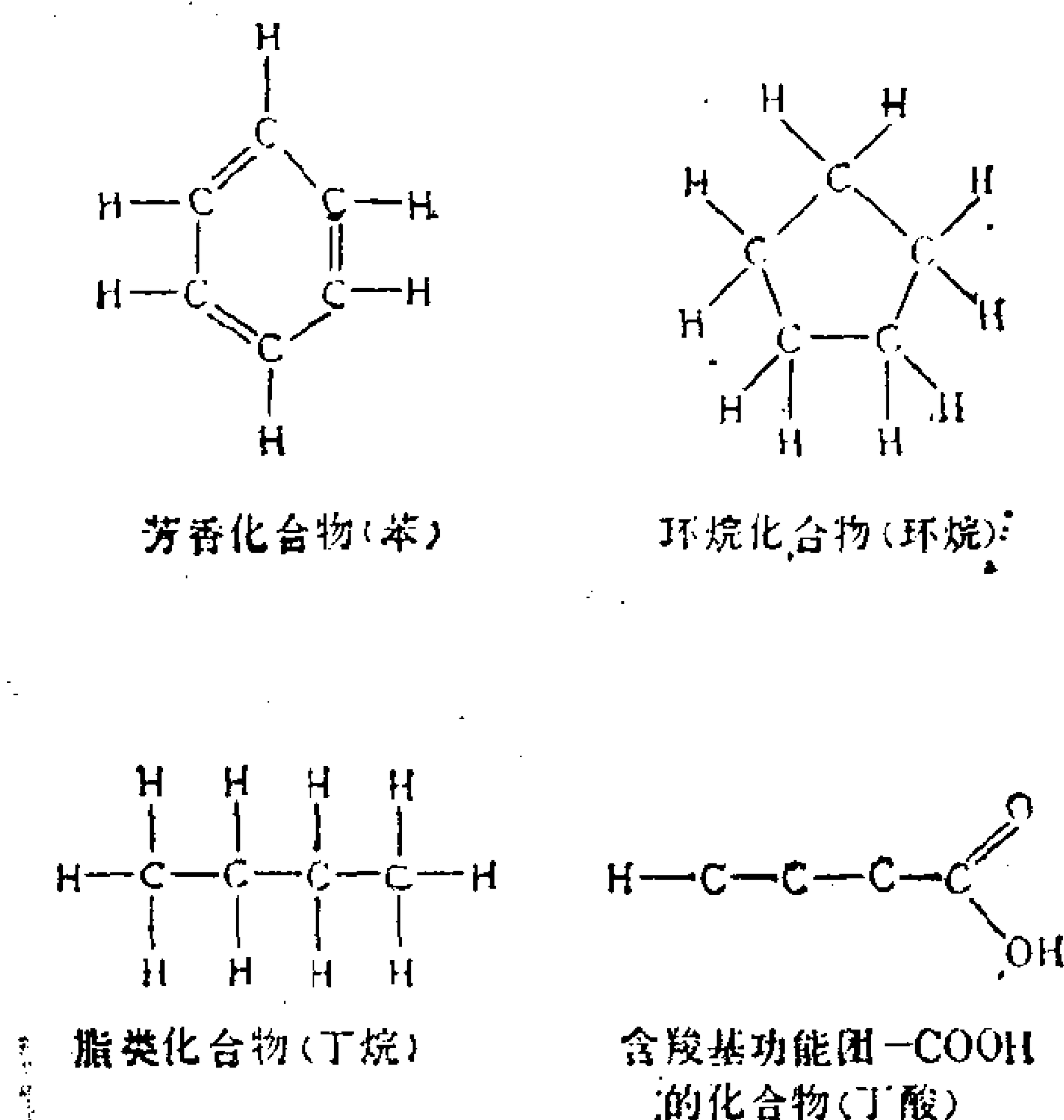


图 9.8 几种有机化合物的结构[9.5]
（据Brownlow，1979）

成煤过程既包括木质素或纤维素腐解演化过程，还应包含其它过程。木质素或纤维素均不含氮，但氮的化合物在煤中却很重要。某些氮的化合物可能由植物的微量组分，例如蛋白质所衍生，但是煤的氮含量与大多数植物相较要高得多。因此，曾有人提出在成煤的最初阶段细菌应起主要作用，因为细菌的氮含量可高达13%。一般认为氧在煤中是呈羟基（或酚）、羧基、甲氧基和羰基形式。已有数据表明，在较高级的煤中羟基（OH）和羰基可以保持原有含量水平，而其它基团均发生贫化。

植物母质转化为煤的过程包括两个阶段：生物化学阶段及其它变质阶段。生物化学阶段主要为植物母质转变为泥炭的那部分过程，在其中微生物积极参与有机质的改造。泥炭的形成包含着以下的过程：（1）水溶物质的迅速分解；（2）纤维素化合物的缓慢分解，泥炭的性质在相当程度上取决于这些化合物的分解是否完全；（3）微生物细胞物质的逐渐聚集，这是氮含量增长的原因。当由于被无机沉积物所深埋，或者由于在有机物质内发展了有毒的环境等原因，而使条件变得不适合细菌活动时，生物化学阶段就最终趋于结束。

由植物母质通过泥炭向煤所发生的进一步变化，能够由表9.3所列的化学分析数据清楚地显示出来，即由木质、泥炭、褐煤、沥青煤到无烟煤，碳的平均含量规律增长，氧逐步贫化和氢缓慢并有波动的贫化。煤的等级是煤所经历变质程度的度量。关于决定煤等级的地质因素已经有了详细的论述。其中主要的因素有：（1）自埋藏以来的时间长短（古生代的煤一般为高变质级煤，第三纪煤则为低变质级煤），但已知有许多例外，现在认为时间对煤的等级没有直接的影响；（2）来自地壳运动和侵入体的热的作用；（3）发生褶皱和断

表 9.3 各种等级煤的平均化学成分（重量%）（据Clarke,1924）

	C	H	N	O
木 质	49.65	6.23	0.92	43.20
泥 炭	55.44	6.28	1.72	36.56
褐 煤	72.95	5.24	1.31	20.50
沥青煤（烟煤）	84.24	5.55	1.52	8.69
无烟煤	93.50	2.81	0.97	2.72

裂过程中挤压产生的压力以及（4）由埋藏深度引起的增温和增压。在这些因素中，最后一种因素最受人们的重视，并且已被概括成一条法则（希尔特法则—Hilt's rule)：在一系列煤层中随深度增大固定碳的含量增高，而挥发分的含量下降。希尔特法则已应用于许多煤盆地，一般情况下挥发物质的含量下降率为每下降100英尺降低0.2—0.8%。

从地球化学角度看，成煤过程主要表现为碳的增长及相伴的氧的贫化。氢也有所降低，但速度要缓慢得多。该过程主要是一种还原过程。H:O比值（重量百分数）在纤维素中为1.8，在木质中为1.7，而在无烟煤中增大到1:1。

上述过程只提出由植物母质到煤的转化的经验性说明，但对成煤过程所包含的化学反应尚知之不多。万克雷沃伦（Van Krevelen, 1961）曾对这一领域中的研究状况做出过有意义的总结。研究煤的化学组成已表明，煤主要是由高分子量的复杂有机化合物所组成。研究煤的分离产物证明，这些化合物大部分是芳香化合物，并且芳香族化的程度随煤的等级而增大，直到最后完全芳香族化而达到形成石墨的阶段。显然，O是呈OH和COOH基的形式存在，在变质升级时它可做为H_2O和CO_2被排除，或者在最初阶段被地下水所选择性萃取。从沥青煤到无烟煤，氢含量迅速下降是这个变质阶段中甲烷被排出的反映。氮在煤中是呈氨基团的形式或者在环状结构中代替碳的形式而存在。煤的化学反应方面的证据表明，在该种环状体系中碳大部分是饱和的，亦即环状结构是环烷型的（图9.8），并且6-成员的环占优势。

煤最高变化的产物是石墨。这种变质同岩石的变质作用很类似。但是煤中的有机化合物对于温度和压力增长的反应要比矿物更加敏感和迅速。实际上，煤的成分不仅是其本身物质，而且也是其围岩变质程度的极灵敏的指示剂。然而，甚至到无烟煤阶段煤层的围岩还只发生硬化固结，还谈不上是真正的变质。

9.2.2 石油的有机地球化学

目前一致认为石油的原始物质为在沉积环境中聚集起来的生物机体，虽然石油无机成因的学说一直没有泯灭。关于是否应该完全排除非海相沉积物做为生油源层的这一点上，目前尚无定论，但是在含油建造中海相沉积物占优势的事实表明，关于多数石油的母质曾是在近岸海相环境中沉积的说法是可信的。

从对石油成分的了解中，可以得到一些有关它的成因的重要线索。原油在元素成分方面是相当固定的。一般它含碳83—87%，含氢11—14%，而其它元素主要为氧、氮和硫，最高含量约为5%。许多原油的99%以上的部分均仅由碳和氢组成。灰分的含量均低，从0.001—0.005%。

与元素成分的这种一致性和简单性形成鲜明对照的是，石油中可能存在的化合物则显示出非常大的可变性和复杂性。它由很大数目的不同烃类化合物按各种比例混合组成。这些烃类可划分为三个均一的

系列：（1）链烷烃（石蜡），一般成分式为C_nH_{2n+2}；（2）环烷，环状类型的烃类（图 9.8），一般成分式为C_nH_{2n}；（3）苯型的烃类，一般成分式为C_nH_{2n-6}。这些主要类型化合物的比例从一种原油到另一种原油变化相当大，并且原油可以按照占优势的化合物类型划分为链烷烃（石蜡）型、环烷型或苯型。

假若原油可设想为一种处于热力学平衡的混合物，并且也能找到对许多可能烃类化合物适合的热力学数据，则应该有可能计算出这种混合物的成分。近年来，美国标准局和其它一些地方已在烃类化合物自由能测定方面做了许多工作，并已获得某些有意义的成果。现将其中有意义的几点综合概括如下：

1）在较低温条件下，链烷烃相对说为最稳定的烃类。

2）在一个均匀系列中，当碳原子数目减少时，化合物的稳定性将增大。甲烷是最稳定的烃。

3）环境的稳定性与链烷烃的稳定性差别不大。

4）在石油形成最直接有关的温度范围内，苯型烃类的稳定性较之相应的饱和烃类要小一些。

因为在具有近于相同总成分的原油中，不同烃类化合物的量显示出宽广的变化，这显然表明原油不是一种热力学平衡的的混合物。原油的组成大概主要取决于与其形成有关的各竞争反应的相对反应速率。然而，产于较老地层中的原油照例较之产于较年青建造中的原油含有较多的链烷烃类和挥发分（亦即低分子量化合物）。这说明年代的增长反映出体系更接近于热力学平衡。

原油成分能够为解决成因提供的其它线索为，热敏感化合物，诸如卟啉和复杂的氮饱和烃类的存在，这些化合物大约在200℃附近就要分解。因此，在形成石油过程中温度不会超过200℃，并且实际存在的温度可能还要低得多。在同一地区内石油的产出与煤的等级之间存在着普遍的相关性，即当以固定碳表示的煤的等级超过某一数值时石油就不存在（一般固定碳超过70%时，常常就标志着石油的无望）。这一事实就可支持上述关于生油温度的推断。显然，石油对于变质作用更加敏感，它在仅仅使煤发生进级变质的条件下就已被破坏毁灭。

关于形成原油的原始有机质的性质，目前认识尚不统一。一般设想实际上任何生物机体，动物或植物，均可形成石油。因为，海中的浮游生物是最丰富的有机质，并且构成较高等生物的食物，所以有根据地设想它们的成分可以代表石油由之形成的原料的成分。维诺格拉多夫（1953）曾汇集了浮游生物和其它生物的化学成分（表9.4）。由表列数据与石油成分的对比可看出，由原始母质转化为石油必须包括驱除氧的有效过程。

表 9.4　生物机体物质的元素化学成分（重量%）

（据 ВиоградоНВ，1953）

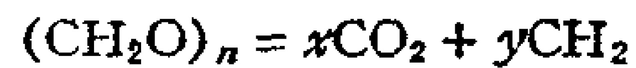
对　　象	C	H	O	N
浮游植物	45	7	45	3
浮游动物	50	8	32	10
远洋沉积的有机质	56	8	30	6
陆上植物	54	6	37	2.8
土壤的腐植质	56	4.5	36	3.5

浮游生物，像较高等生物一样，含有碳水化合物、蛋白质和脂肪，并且在硅藻中还曾发现少量的烃类。死亡后，浮游生物的机体或者被其它生物吞食，或者下沉到水底变为海相沉积物的组成部分。海洋学研究已揭示了有机质沉淀、掩埋被保存下来及最终转变为石油的环境。

形成石油显然需要还原条件，因为氧化作用容易将有机质分解成CO_2和H_2O。环境还必须不利于食腐肉动物的生活，否则死的机体多成了它们的食物。这样的条件一般在洋底存在停滞水的地方（尤其是海盆地和海槽处）形成。在沼泽、堵塞的泻潮和盐渍湿地中也存在这种条件。在这样的地区沉到水底的有机质不按一般方式被破坏，而由恶氧细菌的作用发生分解腐烂作用，其产物为一种称之为腐泥

(sapropel) 的黑色泥。黑海可做为现今的例子，在那里水的循环受到限制，底部沉积物含有机质高达35%（海相沉积物平均一般只含约2.5%的有机质）。

正如泥炭为煤的母质那样，腐泥被认为是石油的母质。腐泥向石油的转化大概包含有生物化学及无机化学两类过程，尽管对于这两类过程相对作用大小存在着不同的意见。已有重要的证据可以说明，在将碳水化合物和蛋白质转变成可以变为烃类化合物的方面，细菌活动是重要的因素。在化学上，有机质转变为烃类的过程可用下列式子概略表示：



$$(CH_2O)_n = xCO_2 + yCH_2$$

碳水化合物　二氧化碳　烃类

在此过程中发生着反复的氧化和还原作用，部分有机质完全氧化成 CO_2，而另外部分完全还原为烃类。显然，这样的说明肯定是过于简化了。生物化学作用大概首先产生出脂肪酸类，后者在后来通过包括裂解、缩合、凝聚和脱水化等的一系列反应再转化为烃类。这些反应可能受催化剂的促进，并且粘土在这方面的作用和意义是值得重视的。粘土质点是强的吸附剂，因此能使许多外来有机分子紧密地接触在一起。此外，这样的有机分子并非杂乱无章地固着于粘土质点上，它们不仅相对于粘土，而且彼此之间均具有固定的位置。在这里它们能够互相反应，形成新的化合物。

在讨论石油成因方面，很重要的一个矛盾点就是关于时间因素的认识问题。因为在晚于上新世的岩石中很少有石油产生（就是有，也可能是由较老岩石中迁移来的）。所以目前广泛接受的观点是，石油形成是缓慢的过程。过去人们在近代沉积物中未能检测出液态烃，似乎已能确证上述观点。然而，斯密司(Smith, 1954) 和其他学者的研究完全改变了上述情况，他们已成功地从近代海相沉积物中抽提出链烷烃、环烷和苯型烃类。游离烃的量还高达干沉积物的百万分之 11,700。应用碳-14同位素年代法，已证明该烃类具有约为10,000年的表面年龄。这表明这种物质是原地形成的，而不是由较老建造中迁移来的石油。石油的最终来源问题似乎是解决了，但是近代沉积物中的烃类仍然同原油中的组合差别甚大。例如，从近代沉积物中抽提出的n-链烷烃类显示出具有奇数碳原子的分子占优势的特征，而在原油中则不存在这种优势。低分子量的烃类在近代沉积物中是缺少的，但是它们在许多原油中却是丰富的。显然，在石油形成和聚集的过程中随沉积物而沉淀下来的有机质经历了进一步的演化。

9.2.3 金属成矿过程中生物和有机质的作用

许多研究已证明，生物与各种有机质参与了许多元素的成矿过程。不仅生物成因的沉积石灰岩、硅藻土和磷块岩等富集了大量的Ca、Si 和P等，而且富含有机质的沉积岩，特别是沥青页岩（黑色页岩），均突出的富集 Ag、As、Co、Cu、Ge、Mn、Mo、Ni、Pb、Sn、U、V 和 Zn等。煤和石油中也富集微量金属元素；许多层状与层控硫化物矿床的形成，也往往与微生物活动有关。虽然，目前对于生物（主要是微生物）与有机质参与金属富集的机制还了解得很不够透彻，但是，对于它们参与作用的总貌和各主要方面还是掌握的。

1．成矿元素的聚集

1）生物对金属的富集作用　研究已经证明，生物由于生理的需要具有从各种浓度的稀溶液中把许多元素聚集起来的能力。如表9.5所示，在多数由藻类和细菌组成的海洋生物群中，元素富集的浓度可以超过海水中浓度的几百倍到几十万倍。

从周围环境中吸取的许多元素，均具有重要的生理功能，是细胞构造或同细胞内与能量产生和合成反应有关的催化系统的组成部分。目前初步认为，金属元素的富集与生物机体中存在某种有机配位基有联系。虽然，对于金属-有机配位基的相互作用机制还了解得不够，但是根据各种金属在生物机体各部位的产出量，可知某些配位基对金属元素的富集是选择性的。例如，Fe 易为卟啉、咪唑、$-NH_2=NH_1R_2S$、$-S^-$、$-COO^-$、$-O^-$、

表 9.5 海生植物中某些金属元素的浓度（据Bowen，1966）

元　　素	海水中的浓度（ppm）	海生植物中的浓度（干重，ppm）	富集倍数
Ag	0.003	0.25	830
Al	0.01	60	6000
As	0.003	30	10000
Au	0.00001	0.012	1200
B	5	120	24
Ba	0.03	30	1000
Be	0.0000006	0.001	1700
Bi	0.000017	0.06	3530
C	28	345000	12300
Ca	400	10000—30000	25—750
Cd	0.0001	0.4	4000
Co	0.003	0.7	2300
Cr	0.00005	1	20000
Cs	0.00005	0.07	1400
Cu	0.003	11	3700
F	1.3	4.5	3.5
Fe	0.01	700	70000
Ga	0.00003	0.5	17000
Hg	0.00003	0.03	1000
I	0.06	30—1500	500—25000
K	380	52000	140
Li	0.18	30	170
Mg	1350	5200	4
Mn	0.002	53	26500
Mo	0.01	0.45	45
Na	10.500	33000	3
Ni	0.005	3	600
P	0.07	3500	50000
Pb	0.00003	8	267000
Rb	0.1	7	70
S	885	12000	14
Se	0.00009	0.8	8900
Si	3	1500—20000	500—6700
Sn	0.003	1	330
Sr	8	260—1400	33—175
Ti	0.001	12—80	12000—80000
V	0.002	2	1000
W	0.0001	0.035	35
Zn	0.01	150	15000

$=PO_4^-$等配位基所富集；Mg易为$-COO^-$、$=PO_4^-$、卟啉、咪唑等所富集；Cu易为$-NH_2$、$=NH$、R_2S、$-S^-$等所富集。

一般说来，羧化物基倾向与“硬酸”金属离子如Ca_2^+和Mg^{2+}等形成最强的键；氮原子喜欢“硬/软”金属离子，诸如Fe^{2+}、Co^{2+}、和Zn^{2+}；而硫配位基则优先与“软”金属离子如Cu^+等相结合。

在沉积物的成岩过程中，大多数金属-有机络合物将分解。如果有机物质以二氧化碳、挥发性烃类和可溶有机化合物形式而失去，则通过这些过程所释放出的金属在沉积物中甚至比原来的生物机体更加富集。卟啉核很稳定，在正常的沉积物温度下不会分解。但是，卟啉络合物中原来的金属（Fe、Mg）通常易被V和Ni所置换，而形成更加稳定的络合物。例如，从我国华南早寒武世黑色页岩中已分离出镍卟啉和钒卟啉（张爱云等，1986）。

2）有机络合物的形成　天然水中溶解的金属元素可以通过与适当的有机配位基反应，而在沉积盆地中聚集起来。所形成的金属-有机化合物，可以直接加入沉积物中，或者被粘土和其它表面积大的矿物吸附。各种水体中均存在许多种类的有机分子，它们能够借助包括N、O、S等原子在内的配价键与许多金属离子相结合，形成稳定的金属有机络合物——螯合物，而加入沉积物中。这些有机分子包括氨基酸、其它有机酸、某些醇以及某些含氮和硫的杂环化合物。

溶液中形成金属络合物（螯合物）的另一种机制，涉及到含有某些特殊有机配位基的渗透水对某种岩石和矿物的选择性浸蚀。这些配位基包括水杨酸、二氧代卜糖酸、三磷酸腺甙和腐植酸等。当含有这些有机配位基的水作用于岩石时，可从金属的不溶盐中溶解出大量金属，经搬运至沉积盆地中后，通过各种方式加入沉积物中。

3）有机质的物理吸附作用　一些在水中可溶的有机质胶体和微粒，可以通过物理吸附方式而聚集金属离子。一般说这种形式的结合是较弱的，但也有较强的，后一种情况就同上述的有机质的络合作用难于区别。自然界中有机质胶体通过吸附而大量富集金属离子的例子已有不少报导。费古逊和布伯拉（Ferguson和Bubela，1974）指出，绿色丝藻与Cu、Pb、Zn的溶液发生反应，既可在溶液中形成金属络合物，又可将金属物理吸附于粒状有机质中，并且达到很高的浓集倍数。例如，新不伦瑞克东南产出的泥炭，含 Cu 可达3—10%，已被认为是由有机质对Cu的络合作用和物理吸附所造成。

4）有机化学沉淀作用　这种作用多发生于沉积，甚至成岩期之后。当含有溶解形式金属的地下水或热液渗透至富有机质的沉积物或沉积岩时，含碳物质（还原剂）就可使某些易溶（易活动）的高价离子还原，并发生沉淀和富集。这类过程已被用来解释许多富有机碳岩层中铀矿床的形成。例如，碳质页岩中铀的富集就被认为是含碳有机物质将地下水中可溶的U^{6+}络合物还原为难溶的U^{4+}化合物的结果。

同样，含碳岩层将可溶的Au^{+}和Au^{3+}络合物还原为Au^{0}而沉淀，以此可以解释某些富碳岩层中的金矿化。

微生物进行的各种呼吸与发酵反应，常常会导致环境的物理化学条件的变化，从而造成某些金属的沉淀和富集。例如，藻类和细藻呼吸和发酵可以改变环境的pH和CO_2浓度，进而对$CaCO_3$的沉淀起重要控制作用（Chilinger et al, 1967）。细菌对硫酸盐的还原所产生的偏碱性环境，可能对泡碱（水合Na_2CO_3）的形成起决定性作用（Verner和Orloskii，1948）。微生物对氧消耗造成的还原环境，也有利于许多金属（U、Au 等）的沉淀和富集。

2. **硫化物的矿化**　早在1915年，西本赛尔（Siebenthal）研究密西西比河谷型铅-锌矿床时，就提出这种矿床可能是由于细菌对硫酸盐的还原而形成。从那以后人们就常常用细菌活动来解释一些有重要经济价值的残金属硫化物矿床的成因。

现在已知，在低温条件下，硫酸盐还原细菌能够使海水中硫酸盐（SO_4^{2-}）大量还原，

产生足够的H_2S，而使硫化物矿层得以形成。经研究证明，硫酸盐还原细菌可以广泛地存在于地表的许多环境中，其繁殖的典型条件是：Eh＝+350——500mV，pH＝4.2—10.4，压力101325—101325000Pa，温度 0—100℃，盐度为<1—30％NaCl，沉积物孔隙度直径<5μm，以及不存在有毒物质，并具备有能量来源的地方。

在已经发生细菌硫酸盐还原作用的地方，生物的遗体和任何有机能源的残余，往往被结合于矿层之中。结果造成金属硫化物与有机质的经常伴生现象。许多层状、层控硫化物矿床和富黄铁矿的沉积岩中均常伴有有机碳的较高含量。

从各种缺氧环境中已分离出硫酸盐还原细菌。它们已被划分为两类种属：Desulfovibrio和Desulfotomaculum（LeGall和Postgate，1973，Buchanan和Gibbons，1974）。两类均严格由恶氧活动的杆菌组成。它们含有细胞色素，并利用硫酸盐和其它若干氧化态硫化物（SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、某些S^0）做为电子接受者，使之还原为 H_2S。这种H_2S做为呼吸的最终产物而被排出，仅有很少一部分被细胞所同化。只有 Desulfotomeculum种属形成内芽胞。它们一般是喜热的，其生长温度可以高达70℃。Desulfovibrio 的最佳生活条件大约为35℃。

近年又分离和鉴定出许多硫酸盐还原细菌的新种属（Widdel，1980），它们为：Desulfobacter、Desulfobubbus、Desulfococcus、Desulfonema和Desulfosarcina等。

许多层状和层控硫化物矿床的硫均具有细菌还原硫的同位素组成特征（变化范围大，并多富集^{32}S）。这也可证明细菌活动对这类矿床形成的重要意义。

在金属硫化物形成过程中也可利用有机质结合的硫。干的死亡生物中的含硫量变化很大，一般为0.2—2％。在沉积物固结之前，通过细菌作用致使部分有机硫转化为H_2S，而剩下的部分则在埋藏的有机质热催化分解过程中释放出来（呈H_2S）。这些H_2S对硫化物的形成也起一定的作用。

9.2.4 石油和天然气的勘查地球化学方法

前面已讨论了石油的有机地球化学，从中我们知道原油为液体，主要由常与氮、硫和氧结合的烃类组成。然而，天然气在自然状态下是气体，其主要的组分亦为烃类（甲烷、正石蜡烃、乙烷和丙烷等），但常与二氧化碳、硫化氢和氮气等混合。在油、气藏的周围及上方的岩石、土壤、水、甚至植物中均会有原油和天然气的组分和分解物质的存在。此外，成油和成气过程还伴随一些无机化合物的迁移与沉淀。所有这些均为地球化学方法找寻石油和天然气奠定基础。

勘查石油和天然气的地球化学方法可分为直接法和间接法两种。

直接法有：

（1）分析测定被土壤所吸附的气态烃类的含量（气体测量法）。

（2）分析测定土壤中游离烃类的含量。

（3）分析测定土壤中蜡、石蜡垢和其它沥青类的含量。

（4）分析水样以测定其中溶解烃类的含量（水文地球化学法）。

间接法有：

（1）测定土壤、岩石及水的氧化-还原电位。

（2）分析土壤样品中的各种盐类，例如，溴化物、氯化物、碳酸盐和硫酸盐的含量。

（3）如果植物的生长受到石油型沥青类的影响，则需分析植物样品。

（4）分析土壤中的细菌，例如以烃类为食物的各种类型的细菌。

进行饱和烃类、芳香烃类、不饱和烃类、脂肪酸和有机酸等的地球化学测量，已取得良好的效果与经验。科特申什泰恩（Kortsenshtein, 1965）研究指出，被气态烃类饱和或过饱和的水可用来预测圈闭中的油、气的存在，而未被气态烃类饱和的地层水则不能准确地用来预测。邦德（1962）在含烃储集层附近的土壤或水中收集气体样品，测定其$^{12}CH_4$/$^{13}CH_4$同位素比值。结果发现如果试样的气体没有通过土层远距离扩散，则该同位素比值正常在89.5—93.5范围内。假如气体从很深的地方向上扩散，则该比值将为0.5—2.5，高于正常值，这可表明石油的存在。油田水中的苯已被认为是含有油、气的最重要的直接指标。油田盐水中芳香烃类的浓度可以随盐水距油藏的距离而变化，这一规律已被用来预测油藏位置和距离。麦考利夫（1967）曾通过测定油田水中溶解烃类（正己烷、正庚烷、正辛烷、环戊烷、苯和异丙基苯等）浓度来确定石油聚集的位置，并获得了勘探石油的地球化学方法的专利权。

塞雷布赖柯和特罗柯（Serebriako和Tronko, 1969）发现，地下水中铵（NH_4）的含量与烃类的沉积有关。在含油、气地区发现铵含量高达80mg/l，而在非产油、气地区则含量较低。科洛鲍夫（Korobov, 1965）确定油田水中Li、Sr、Ba、Mg、Cu、Cr和Al的主要来源与形成油、气聚集的地球化学环境与生物化学环境有关。格赖夫（Krejci-Graf, 1962）发现K、B、Ba、碘化物、Sr和Ga都富集在油田水中，并且可做为含沥青质地层的指示。第一过渡系列的金属（Fe、Co、Mn、Ni、V、Ti、Cr和Sc）均是以还原态，而不是以氧化态溶解的。根据比林斯（1969）的意见，这对确定油藏的近似位置是有用的。伦敦（1964）认为，岩层中油、气存在的主要指标是硫化氢、生物成因氮和硫酸盐的还原程度，采用硫酸盐的还原程度作为可靠的找矿标准是可行的。放射性铀的聚集往往同有机质和还原环境有关。因此在油、气藏地区常常可以发现U、Ra、He等异常和放射性异常。

弗多维金（Vdovyking, 1963）对比各类水（地层水、河水、湖水、海水等）的Eh和pH值，发现取自产油井而未经过滤的地层水较之河水、湖水和海水具有低得多的Eh值和较高的pH值。

应用地球化学方法勘查油、气田已经取得了良好效果，据克罗佩林（Kroepelin, 1967）估计，运用于石油的地球化学勘查方法所取得的成功率达59%（根据几家石油公司使用情况统计）。约翰逊（1970）则指出，用于油、气勘查的无机地球化学方法能获得35%左右的成功率，并且此种方法对确定地层圈闭油藏的位置也是有用的。其根据是，由于油贮上部水垂直运移的结果，致使重金属盐类浓集在土壤剖面中。地球化学勘查技术对近海地区油、气的找寻也取得很大的进展。

总之，勘查地球化学对于发现隐伏的油、气聚集场区将起着日益重要的作用，但就目前的状况看，对于寻找石油和天然气说来，勘探地球化学还未充分发挥其潜在能力。这还有待于人们的进一步探索。

参考文献

〔9.1〕 I. D. Saxby, 1976，有机物质在矿床成因中的重要意义（译文）。刊于K. H. 乌尔夫主编，《层控矿床和

层状矿床》，第二卷，地质出版社，1980，89—108页。

〔9.2〕 P. A. Trudinger, 1976, 与矿床成因有关的微生物作用（译文），刊于乌尔夫主编《层控矿床和层状矿床》，第二卷，地质出版社，1980。109—158页。

〔9.3〕 卢松年等，1985，东台拗陷下第三系生油岩生物标记化合物及其地质地化意义。《石油与天然气地质》，第6卷第1期，38—48页。

〔9.4〕 A. G. 柯林斯，1984，《油田水地球化学》（中译本），石油工业出版社。

〔9.5〕 Holland, H. D. and Schidlowski, M. (Editors), 1982, Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 332pp.

〔9.6〕 Krumbein, W. E. (Editor), 1983, Microbial Geochemistry, Blackwell Scientific Publications, 33pp.

〔9.7〕 Maynard, J. B., 1983, Geochemistry of Sedimentary Ore Deposits. Springer-Verlag.

〔9.8〕 Vladimir Bouska, 1981, Geochemistry of Coal. Academia Prague.

〔9.9〕 Waples, D., 1981, Organic Geochemistry for Exploration Geologists, Burgess Publishing Company CEPCO Division, 151pp.

第十章　外部地圈与环境地球化学

地球的外部地圈包括大气圈、水圈和生物圈，它们总质量仅占整个地球的0.02409%（据Mason，1982）。但是它们对于控制地球表面的环境及物质和能量的交换却起着巨大的作用。

在这些外部地圈中聚集着地球的主要挥发组分，发生和繁衍着生命物质——各类植物和动物，并最终导致人类的出现及人类生活与生产活动的发展。

大气圈、水圈、生物圈通过彼此间长期相互作用以及同岩石圈的物质和能量交换，不断地改变着各自的成分与状态。通过漫长的地质岁月，在各地圈之间和其内部已逐渐建立起物质和能量交换的定态平衡及生态平衡。人类社会就是在近代地球表面的这种环境中发展起来的。人类依赖于这种环境而生存和发展，但却又在通过自己的日益扩大的各类生产与生活活动影响和改变着自然环境。当前人类对自然所施予的反作用，其规模已增大到足以影响全球性和地区性自然物质的正常交流和破坏生态平衡的程度，严重的环境污染正在威胁许多生物的生存和人类的健康。

关于大气圈、水圈和生物圈的化学成分及化学作用的知识，不仅为深入理解表生作用地球化学和元素的表生地球化学循环所必需，而且也是建立和发展环境地球化学的不可缺少的基础。

10.1 大气圈的成因及化学成分

10.1.1 大气圈的成因

当前多数地球化学家倾向认为，地球的大气圈主要是次生成因的，它是由固体地球内部的脱气作用而形成。产生这种看法的主要依据来自地球元素丰度与太阳系元素丰度的对比以及地球、火星和金星大气圈化学成分的对比。

在元素丰度方面，地球与太阳系最明显的差别在于惰性气体（He、Ne、Ar、Kr、Xe）和氢在地球中的严重亏损。这一事实是很难从地球炽热星云凝聚形成学说加以解释的，因为在强大的地球重力场作用下，只有较轻的 H_2 和 He 可能部分的逃脱，而较重的Ne、Ar、Ke、Xe等是不应由于逃脱地球引力圈而变得亏损的。因此，这就使人们倾向认为，地球的大气圈并非为原始太阳星云的残留气态物质组成，同时这也有利于地球的微星尘（Planetesimal）形成说。如果地球是由微星尘吸积形成，则原始太阳星云的气态物质（主要为H 及惰性气体等），可以在吸积过程发生之间就已消散。再者，在地球中具有较小分子量的其它气体，诸如 H_2O、HCl、NH_3、CH_4、CO_2、H_2S、SO_2 等并未象惰性气体那样严重亏损，这也说明形成中的原始地球是处于低温状态，以致上述物质或者呈冻结质点，或者呈与其它组分化合的形式而保留于原始地球物质中。在以后地球内部变热，物质发生部分熔融、地球上部发生壳与幔的分化时，必然释放出大量挥发分，于是就形成最初的大气圈与水圈。

如果采纳类地行星的大气圈均由原始行星物质脱气形成的模型（脱气的原因为物质受放射性和引力能加热），并认为金星、地球和火星是由同种类型陨石物质吸积形成，那末就可期待这三个行星的脱气产物，也就是它们的大气圈，应该具有相当近似的特征。当然，这种设想的前提是这些大气圈的形成只是简单的聚集过程，而没有遭受任何后来的进一步演化。现将目前观察到的三个行星大气圈的主要组分列于表10.1中。由表可见，金星和火星的大气圈确实十分相似，它们均以 CO_2 占主要地位为特征。相反，在地球大气圈中CO_2的丰度则远远低于氮和氧的丰度。然而，如果将海洋和沉积物中呈碳酸盐和有机碳形式而被掩埋的CO_2全部计入大气圈内，则 CO_2 在地球大气圈中也曾是占首位的组分（Rubey，1951）。这些观察和分析表明，所有三个类地行星上的主要脱气产物都是CO_2，但在地球上它已被沉积作用自大气圈中移去相当大的部分。

表 10.1　类地行星大气圈主要组分的丰度

（据Junge和 Warneck，1979）

行星	表面		大气中的丰度①					
	温度(K)	压力 Pa	CO_2	H_2O	CO	N_2	O_2	O_3
金星②	750	9122118	5.3×10^7	$>7\times10^3$	5×10^3	—	$<2\times10^5$	—
火星③	200 ± 50	980.665	7.8×10^3	~4	7	—	10	$\sim3\times10^{-4}$
地球	300	98066.5	2.5×10^2	2×10^3	0.08	6×10^5	1.6×10^5	~0.3

① 给出的数值为：假定每种气体的压力为1.01325Pa，温度为273K时，该气体形成的均匀层的厚度(cm)。
② 丰度为近似的，co_2的数值是根据Maron等的（1973）资材计算得出。
③ 引用McEiroy和Donahue（1972）提出的丰度。

10.1.2 大气圈的化学成分

大气圈是包围在地球表面的空气层，其质量估计为5.15×10^{15} t。大气圈大部分质量（十分之九）集中于距地表16公里高度以下的范围内，在这个高度以上空气逐渐稀薄。到100km高度以上气体更为稀薄，在那里空气的质量只为大气圈质量的百分之一。

根据现有资料，大气圈具有如下结构：

高度（km）	3000	1000—350	350—220	220—120	120—80
分层名称	非真空扩散层	外空电离层	F_2	F_1	E
			电离层		

高度(km)	80—60	60—30	20—8
分层名称	D	同温层	对流层
	平流层		

大气圈中空气基本为N和O的混合物。对流层中还存在着呈悬浮状态的固体或液体质点，一般称为气溶胶。

根据空气中某种组分存在的持久与否，常常把空气中的组分划分为恒定组分和可变组分两类。应该说这种划分是相对的，因为在悠久的地质年代中，实际上空气中所有组分都是可变的。

大气圈的最主要组成部分是N、O、Ar和CO_2，它们占干燥空气的99.99%。属于微量

组分的有：臭氧(O_3)、H、惰性气体（He、Ne、Ke、Xe、Rn)。在大气圈中微小的胶体质点占据独特的地位，这些质点的成因各异，可分为自然成因的（包括宇宙成因的）和人类活动引起的（工业烟尘，原子爆炸产物等等)。

表10.2和表10.3分别列出大气圈空气的可变成分与恒定成分的平均含量。

表 10.2 干燥空气中可变组分的含量

（据Г. В. Войткевич等综合资料，1976）

组分	含量	成因	分解的可能反应
O_3	$0—0.07\times10^{-6}g/g$ (夏季$0—0.02\times10^{-6}$)	辐射	$2O_3\rightarrow3O_2$
SO_2	$0—1\times10^{-6}g/g$	工业	$SO_2+H_2O+1/2O_2\rightarrow H_2SO_4$
NO_2	$0—0.02\times10^{-6}g/g$	工业	形成HNO_3或N和O_2
CH_2O	不固定	生物成因或CH_4氧化	氧化为CO_2和H_2O
I_2	$0—1\times10^{-10}g/cm^3$	工业	许多反应
NaCl	$10^{-10}g/cm^3$级次	海洋飞沫	溶解于水
NH_3	0到痕迹	工业	$3NH_3+3/2O_2\rightarrow N_2+3H_2O$，溶解于水
CO	0到痕迹	工业	$CO+1/2O_2\rightarrow CO_2$

表 10.3 大气圈中空气恒定组分的平均含量

（据Г. В. Войткевич综合资料，1976）

元素（组分）	含量（容积%）	稳定性	决定不稳定性的化学反应（自发反应）
N_2	78.084	稳定	
O_2	20.946	不稳定	缓慢与FeO和炭化物作用
CO_2	0.033	不稳定	缓慢与硅酸盐作用
Ar	0.934	稳定	—
Ne	18.18×10^{-5}	稳定	—
He^4	5.24×10^{-5}	稳定	—
He^3	6.55×10^{-12}	稳定	—
Kr	1.14×10^{-5}	稳定	—
Xe	0.087×10^{-5}	稳定	—
H_2	0.5×10^{-6}	不稳定	$2H_2+O_2\longrightarrow2H_2O$
CH_4	2×10^{-6}	不稳定	$CH_4+2O_2\longrightarrow CO_2+H_2O$
N_2O	0.5×10^{-6}	不稳定	$2N_2O\longrightarrow2N_2+O_2$

关于地球早期大气圈的成分，一般认为它主要由CO_2和N_2组成，甚至可能不含游离氧。至于游离氧在后来的大气圈中是如何聚集起来的问题，目前尚存在着争议。曾提出三种基本假定：（1）由绿色植物光合作用产生（植物吸收CO_2，并放出游离氧）；（2）当地表温度为1500℃或1500℃以上时，由水蒸气分解产生游离氧；（3）在大气圈上部通过太阳辐射使水蒸气发生光化学分解产生游离氧。然而，根据现代资料看来，第二种假设几乎是不可能成立的。

10.1.3 大气圈的准定态

地球的大气圈在地球目前的这种温度条件下，并非是处于热力学平衡状态。假若它是

热力学上平衡的，则其中的氧和氮势必不能共存，它们将互相化合，并与水反应以形成化学上更稳定的物质—硝酸盐。现今大气圈中的氮，的确以$n \times 10^{n}$g/a的速率继续发生氧化，这是离子化的宇宙线作用的结果（Warneck,1972）。这个过程的速率太慢了，以致在地球存在的这段时期内不能造成现在氮量的亏损。但是这样一种过程的存在表明，地球的大气圈不可能无限制地保持它的非平衡状态，除非存在一种反作用能在阻止大气圈向平衡的转化。生物（化学）作用再次被认为是所需要的驱动力。当然，最终还是太阳辐射提供了所需的能量。

地质证据已经肯定，自从早古生代以来，地球上的气候和生物条件基本上是一致的或稳定的。倘若在这段时期内大气圈曾经历了明显的成分变化，则这种气候和生物条件的稳定是不可能存的。这似乎可以说明自显生宙开始以来，大气圈的主要成分基本是恒定的，其中主要发生循环的组分（O_2、CO_2、N_2等）的输出与输入已基本达到动态平衡，或准稳定态。当然，这并非排除基本稳定情况下的暂时波动。大气圈成分的小变化已被用来解释气候变化发生的原因。例如，一组冰期的出现，就已被归因于大气中CO_2含量的降低，因为这种气体选择性地吸收太阳的辐射。另一方面，水蒸气起着相似的作用，当其含量在大气圈增大时，它对气候的影响远胜于CO_2。

显生宙以来，大气圈的组成基本恒定，这就要求主要组分自大气圈的输出与输入可基本相当。现有的研究已证明，在地质历史过程中存在着如下输入和输出气体的自然作用：

1．主要向大气圈增加气体的自然过程　（1）岩浆结晶过程所释放的气体。这是大气圈中H_2O(蒸气)、CO_2、HCl、HF、H_2S和SO_2的主要来源。某些N_2也为岩浆来源。(2)水蒸气光化学分解产生出氧。(3)绿色植物光合作用产生出氧，这种过程提供了大气圈中绝大部分的氧。(4)铀和钍放射性蜕变提供了氦。(5)钾放射性蜕变提供了氩（^{40}Ar）。（6）生物的呼吸和有机体的腐解提供CO_2及NH_3和少量CH_4等。（7）太阳风、慧星和陨石带入的气体。

2．大气圈气体输出的主要自然过程：（1）氢形成水的氧化过程及亚铁形成高价铁，硫转化为硫酸盐，锰化合物转化为二氧化锰以及类似的氧化反应。这些反应均消耗大气圈中的氧。(2)由死亡和掩埋的有机体形成煤、石油和分散状有机碳的过程，这造成大气CO_2的大量消耗。(3)形成钙和镁的碳酸盐沉积物的过程，使大量CO_2自气圈输出。(4)在空气中形成氮的氧化物的过程和土壤中固氮细菌的活动。这些均造成氮的输出。(5)氢和氦自地球重力场中逃逸的过程。

已经有人对大气圈中主要组分通过各种途径所进行的输入和输出做了粗略的定量估算。例如，霍兰德已提出了大气圈氧的产生和消耗的平衡表（表10.4）。大气圈上层水蒸气的光化学分解，配合以后氢逃逸进入外层空间，亦是一种贯串地质历史并向地球增加游离氧供应的过程。然而，从表10.4中所列的估计量看，这种过程所产生的氧的数量比之光合作用所提供的氧量是微不足道的。如果我们能知道存在于沉积岩中的"石化"有机碳的总量，那末就能计算出通过光合作用释放的氧的总量。鲁贝（Rubey,1951）估计出沉积岩中有机碳的总量，其数值换算为CO_2相当于250×10^{20}g。消耗这样数量的CO_2就相当通过光合作用释放出181×20^{20}g的O_2。

艾斯柯拉做了一种有意义的尝试，他将地质历史中生物快速繁衍时期与CO_2最大量产生的时期做了对照，发现它们之间存在着相关性，即生物快速繁衍时期总是同世界性的造

山运动时期相吻合。在造山运动时期，岩浆活动的规模最大，因此提供给大气圈的CO_2数量也最大。CO_2供应的增加必将促进生物的繁衍，并且至少亦可是促使生命向较高形式演化的因素之一。这一事实亦表明，当大气圈的准稳定态被一种因素所扰动时（如CO_2突然增多），它能够通过加强与其它地圈（如这里的生物圈）的物质和能量交换，进行自动调节以恢复定态平衡。

近年来由于人类生产和生活活动规模迅速增大的结果，大气圈中CO_2含量亦在明显增长，人们正在十分关切地展望着这种有增无减趋势的可能影响。有的学者（如 Broecker 等，1979；Mason 和 Moore，1982）做了如下的估计与分析：近年，世界煤的年产量为1.63×10^9t，假定煤平均含碳量为78%，这将产生4.67×10^{15}g 的CO_2。石油年产量为3.4×10^9桶（1桶=160L），假定它的密度为0.9，并平均含83%C，则这将产生1.53×10^{15}g的CO_2。由此得出每年通过燃烧煤和石油产生CO_2的总量为6.2×10^{15}g，或者为今天大气圈CO_2量的1/300。这可能说明，按今天消耗矿物燃料的速率，大气中的CO_2含量将在300a内增加1倍。然而，在分析这种严重CO_2污染的情况时，这些学者却强调了水圈做为CO_2储存的重要意义。海水每1cm²内含有20g碳，而大气圈每1cm²仅含碳0.4g。海洋和大

表 10.4 大气圈中氧的产生与消耗

（据 Holland，1962）

总生产量的估计	
光合作用超过腐解消耗的净产量	181×10^{20}g
水蒸气光化学分解，随之氢逃逸的产量	1×10^{20}g
总和	182×10^{20}g
总消耗量的估计	
消耗于风化过程中使Fe^{2+}氧化为Fe^{3+}的量	14×10^{20}g
消耗于风化过程中使S^{2-}氧化为SO_4^{-2}的量	12×10^{20}g
消耗于火山气体氧化反应中的量：	
CO到CO_2	10×10^{20}g
SO_2到SO_3	11×10^{20}g
H_2到H_2O	$<150\times10^{20}$g
总和	$<197\times10^{20}$g
居留于大气圈中的游离氧的量	$\sim12\times10^{20}$g

气中的CO_2不是彼此独立的，海洋中CO_2含量是CO_2在大气圈中分压的函数。因此，要使大气圈中CO_2的含量增为现在的二倍，就需加入比现在大气圈存在的CO_2要多得多的数量，因为所增加的大部分CO_2将被海洋吸收。同样，要使得大气圈中的CO_2减少一半，亦将需要移去几倍于今天大气圈中所含的CO_2。因此，这些学者持乐观态度看待未来，认为通过海洋对大气圈中CO_2含量的控制，将起着保持适合地球上生命生存的稳定条件的作用。然而，这里还存在着海洋的调节是否可无限制的发挥作用的问题以及大气圈CO_2含量的一定增长是否影响气候和其他生态平衡，从而危害人类生活环境的问题。

10.2 水圈的地球化学特征

水圈由海洋、湖泊、沼泽、河流和浸透岩石圈上部的地下水层所组成。海洋覆盖3.6×

10^8km^2 的地球表面（约为70%），假定海洋水的平均深度为3800m，则海洋的体积应为 $1.372\times10^9km^3$。因此，海洋水总质量为 $1.413\times10^{24}g$（据 Mason，1966），即占整个水圈（海洋水圈和大陆水圈）质量的97%以上。所以海洋水的平均组成可以视为水圈的平均化学成分。

水圈中水的循环和流动为地球表层物质的迁移和运动，提供一种强有力的机制或营力。每年自海洋蒸发的水量为 $3.5\times10^5km^3$，自大陆水体蒸发的水量为 $7\times10^4km^3$，而通过降水回到海洋中的水量为 $3.2\times10^5km^3$，落到大陆范围内的为 $1.0\times10^5km^3$。通过河流排入大西洋的汇水面积约占整个大陆面积的68%。但是洋水化学成分的恒定性表明，除了一些局部性的成分变化外，海水已是均匀混合了的。

10.2.1 海洋水体的地球化学特征

海洋水体可含有已发现的绝大多数元素组成的化学物质。按其含量及性质，可分为常量元素、微量元素、放射性元素、溶解气体和有机物质。海洋各圈界面上的化学过程是极为复杂的。

1．海水的化学成分

海水中的主要离子有Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、Br^-、F^-、H_3BO_3以及Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、K^+和Sr^{2+}。它们的总含量占海水中已知溶解物质的99.9%以上，其中Cl^-约占55%，Na^+约占30%，为海水中最主要的离子（表10.5）。

表 10.5 海水中主要溶解组分的含量

（据Mason和Moore，1982）

离　子	Cl = 19‰	含量(%)	离　子	Cl = 19‰	含量(%)
Cl^-	18.980	55.05	Mg^{2+}	1.272	3.69
Br^-	0.065	0.19	Ca^{2+}	0.400	1.16
SO_4^{2-}	2.649	7.68	Sr^{2+}	0.008	0.03
HCO_3^-	0.140	0.41	K^+	0.380	1.10
F^-	0.001	0.00	Na^+	10.556	30.61
H_3BO_3	0.026	0.07	总和	34.477	99.99

含量最高的Cl^-，常同Br^-和I^-一般以硝酸银滴定法同时测定。"在1kg海水中，若将Br^-和I^-以Cl^-代替，其所含Cl^-、Br^-、I^-的总克数，称为氯度，并以Cl‰表示"，其关系式如下：

$$Cl‰=[Cl^-]+\left[\frac{[Br^-]}{Br}+\frac{[I^-]}{I}\right]\times Cl$$

式中$[Cl^-]$、$[Br^-]$、$[I^-]$表示这些离子在海水中的含量，单位为g/kg，即‰；Cl、Br、I为这些元素的原子量。

为了统一国际氯度（Cl‰）分析的标准，已建立了"标准海水"，标准海水的氯度为19‰。

为了表示海水的总盐量，提出了盐度的概念。其定义为："在1000 g海水中，将所有碳酸盐转换为氯化物，所有溴化物和碘化物转换为氯化物以后，所含可溶性无机化合物的总克数，即为该海水的盐度，并以S‰表示。"

表 10·6 海水中存在的元素及其地球化学特征

(据 Goldberg; Broecker, Gross 和 Turekian)

元素	海水中浓度 (μg/L)	主要溶解的物种	类型	溪水中溶解的浓度 (μg/L)	居留时间 (a)
H	1.1×10^{8}	H_2O	A	—	—
He	7×10^{-3}	He (gas)❷	A	—	—
Li	1.7×10^{2}	Li^+	A	3	2.3×10^{6}
Be	6×10^{-4}	—	—	—	—
B	4.5×10^{3}	$B(OH)_3$、$B(OH)_4^-$	A	10	1.8×10^{7}
C	2.8×10^{4}	HCO_3^-、CO_3^{2-}	A	—	—
C (org)❶	1×10^{2}	—	A	—	—
N	1.5×10^{4}	N_2(gas)	A	—	—
N	6.7×10^{2}	NO_3^-	B	—	—
O	8.8×10^{8}	H_2O	A	—	—
O	6×10^{3}	O_2	B	—	—
O	1.8×10^{6}	SO_4^{2-}	A	—	—
F	1.3×10^{3}	F^-	A	100	5.2×10^{5}
Ne	0.12	Ne(gas)	A	—	—
Na	1.1×10^{7}	Na^+	A	6.300	6.8×10^{7}
Mg	1.3×10^{6}	Mg^{2+}	A	4.100	1.2×10^{7}
Al	1	—	—	400	1.0×10^{2}
Si	3×10^{3}	$Si(OH)_4$、$SiO(OH)_3^-$	B	6.500	1.8×10^{4}
P	90	HPO_4^{2-}、$H_2PO_4^-$、PO_4^{3-}	B	20	1.8×10^{5}
S	9.0×10^{5}	SO_4^{2-}	A	—	—
Cl	1.9×10^{7}	Cl^-	A	1.800	1×10^{8}
Ar	4.5×10^{2}	Ar(gas)	A	—	—
K	3.9×10^{5}	K^+	A	2.300	7×10^{6}
Ca	4.1×10^{5}	Ca^{2+}	A	15.000	1.0×10^{6}
Sc	$<4\times10^{-3}$	$Sc(OH)_3^0$	—	0.004	$<4\times10^{4}$
Ti	1	$Ti(OH)_4^0$	—	3	1.3×10^{4}
V	2	$VO_2(OH)_3^{2-}$	—	0.9	8.0×10^{4}
Cr	0.5	CrO_4^{2-}、Cr^{3+}	—	1	2.0×10^{4}
Mn	2	Mn^{2+}	C	7	1.0×10^{4}
Fe	3	—	—	670	2.0×10^{2}
Co	0.4	Co^{2+}	C	0.1	1.6×10^{5}
Ni	7	Ni^{2+}	C	0.3	9.0×10^{2}
Cu	3	Cu^{2+}	C	7	2×10^{4}
Zn	10	Zn^{2+}	C	20	2×10^{4}
Ga	3×10^{-2}	—	—	0.09	1×10^{4}
Ge	7×10^{-2}	$Ge(OH)_4$	—	—	—
As	2.6	$HAsO_4^{2-}$·H_2AsO_4	—	2	5×10^{4}
Se	9×10^{-2}	SeO^{-2rb4}	C	0.2	2×10^{4}
Br	6.7×10^{4}	Br^-	A	20	1×10^{8}
Kr	0.2	Kr(gas)	A	—	—
Rb	1.2×10^{2}	Rb^+	A	1	5×10^{6}
Sr	8×10^{3}	Sr^{2+}	A	70	4×10^{6}
Y	1×10^{-3}	$Y(OH)_3^0$	C	—	—
Zr	3×10^{-2}	—	—	—	—

注：❶org—有机；❷gas—气体；

元　素	海水中浓度 (μg/L)	主要溶解的物种	类　型	溪水中溶解的浓度 (μg/L)	居留时间 (a)
Nb	0.01	—	—	—	—
Mo	10	MoO_4^{2-}	A	0.6	7×10^5
Ru	—	—	—	—	—
Rh	—	—	—	—	—
Pd	—	—	—	—	—
Ag	0.3	$AgCl_2^-$	C	0.3	4×10^4
Cd	0.1	Cd^{2+}	—	—	—
In	<20	—	—	—	—
Sn	0.8	—	—	—	—
Sb	0.3	—	C	2	7.000
Tc	—	—	—	—	—
I	60	IOr·I	A	—	—
Xe	5×10^{-2}	Xo(gas)	A	—	—
Cs	0.3	Cs^-	A	0.02	6×10^5
Ba	20	Ba^{2+}	C	20	4×10^4
La	3×10^3	$La(OH)_3^0$	C	0.2	6×10^2
Ce	1×10^3	$Ce(OH)_3^0$	C	—	—
Pr	0.6×10^3	$Pr(OH)_3^0$	C	—	—
Nd	3×10^3	$Nd(OH)_3^0$	C	—	—
Sm	0.5×10^3	$Sm(OH)_3^0$	C	—	—
Eu	0.1×10^3	$Eu(OH)_3^0$	C	—	—
Gd	0.7×10^3	$Gd(OH)_3^0$	C	—	—
Tb	1.4×10^3	$Tb(OH)_3^0$	C	—	—
Dy	0.9×10^3	$Dy(OH)_3^0$	C	—	—
Ho	0.2×10^3	$Ho(OH)_3^0$	C	—	—
Er	0.9×10^3	$Er(OH)_3^0$	C	—	—
Tm	0.2×10^3	$Tm(OH)_3^0$	C	—	—
Yb	0.8×10^3	$Yb(OH)_3^0$	C	—	—
Lu	0.1×10^3	$Lu(OH)_3^0$	C	—	—
Hf	$<8\times10^3$	—	—	—	—
Ta	$<3\times10^3$	—	—	—	—
W	0.1	WO_4^{2-}	—	0.03	1.2×10^4
Re	0.008	—	—	—	—
Os	—	—	—	—	—
Ir	—	—	—	—	—
Pt	—	—	—	—	—
Au	1×10^2	AuCl	C	0.002	2×10^3
Hg	0.2	$HgCl_4^{2-}$、$HgCl_3^0$	C	0.07	8×10^4
Tl	<0.1	Tl^+	—	—	—
Pb	0.03	$PbCl_3^-$、$PbCl^+$、Pb^{2+}	C	3	4×10^2
Bi	0.02	—	—	—	—
Po	—	—	—	—	—
Al	—	—	—	—	—
Rn	6×10^{13}	Rn(gas)	—	—	—
Ra	1×10^7	Ra^{2+}	C	—	—

续表

元素	海水中浓度 (μg/L)	主要溶解的物种	类型	溪水中溶解的浓度 (μg/L)	居留时间 (a)
Ac	—	—	—	—	—
Th	$<5\times10^{-4}$	$Th(OH)_4^0$	—	0.1	<200
Pa	2.0×10^{6}	—	—	—	—
U	3	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	A	0.04	3×10^{6}

S‰与Cl‰的关系，在大洋水中为：S‰＝1.805Cl‰＋0.030；而现在一般表示为：S‰＝1.80655Cl‰。

开阔海洋中盐度平均为35‰，区域性变化范围为32‰到37‰；但在蒸发量大及流入水量和降水量低的地方，例如红海和波斯湾，海水的盐度可升高到41‰，而在河流淡水或熔冰产生的水的注入处，海水的盐度就有所降低。

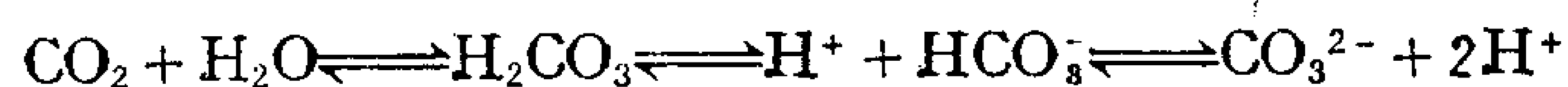
海水中各主要离子浓度之间一般具有恒定的比例关系，例如：$Na^+/Cl^-=0.5549$—0.5567；$Mg^{2+}/Cl^-=0.06607$—0.06814；$Ca^{2+}/Cl^-=0.02090$—0.02133；$K^+/Cl^-=0.0191$—0.0208；$Sr^{2+}/Cl^-=0.00040$—0.00075；$SO_4^{2-}/Cl^-=0.1395$—0.1414；$H_3BO_3/Cl^-=$ 0.00136—0.00162和$Br^-/Cl^-=0.00340$—0.003533等。因此，往往测定一种组分后，即可推算出其它组分的含量。加之，海水具有很高的均一性，因此目前关于海水主要成分的资料一般精确性均较高。

海水中存在的微量和微迹元素可以划分为两类：参与生物循环，并随深度和洋盆而发生含量变化的元素，以及浓度变化不依赖于盐度和不明显依赖于深度或洋盆的元素。表10.6汇集了目前有关海水中所有元素含量的适用数据。表中对C、N和O分别给出了不同化学种属的浓度，因为它们的分配具有重大的差别。A类中的元素是那些含量与盐度直接成比例的元素；B类为参与生物化学循环的营养元素和其它元素；而C类为不参与生物化学循环，但显得不依赖于盐度的元素。

在海水中，除稳定性元素外，还含有天然放射性元素及其同位素。它们由三部分组成：（1）单个长半衰期放射性同位素，如K^{40}、Rb^{87}；（2）三大自然放射性系列：铀系元素，从U^{238}开始共17种子体；锕系元素，从U^{235}开始共12种子体；钍系元素，从Th^{232}开始共10种子体；（3）宇宙射线同大气元素作用的产物，如^{10}Be、^{14}C、^{3}H等。

海水溶解有大气中的各种气体，如CO_2、O_2、N_2及微量的惰性气体He、Ne、Ar、Kr、Xe等（表10.7）。工业上产生的SO_2等也通过大气部分地溶入海水。海洋中的某些生物化学过程，亦会产生CO_2、O_2、H_2S等气体。O_2及CO_2与海洋生物有着密切的联系。海洋对大气中CO_2的吸收，关系到地球表面的温度。

海水中的CO_2构成了重要的“二氧化碳系统”，其平衡为：



$$CO_2+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2H^+$$

影响着这一平衡的因素甚多，如海洋植物光合作用时吸收CO_2而放出O_2。由于CO_2量的减少，上述平衡向左移动，使H^+浓度减小而海水pH升高。海洋生物呼吸作用及有机质分解时放出CO_2，则上述平衡向右移动，使H^+浓度增大而海水pH降低。温度和盐度影响着CO_2

表 10.7 海水中溶解的气体①

（据Mason和Moore，1982）

	浓 度
氧	0—9
氮	8.4—14.5
全部二氧化碳	34—56
氩（移去N以后的残余）	0.2—0.4
氦和氖	7.7×10^{-4}
硫化氢	0—22或更多

① 氯度为19‰的海水在0℃时与正常干大气处于平衡时，将含8.08mL/l氧和14.40mL/L氮。

表 10.8 海水溶解有机质的平均含量

（据张正斌等，1984）

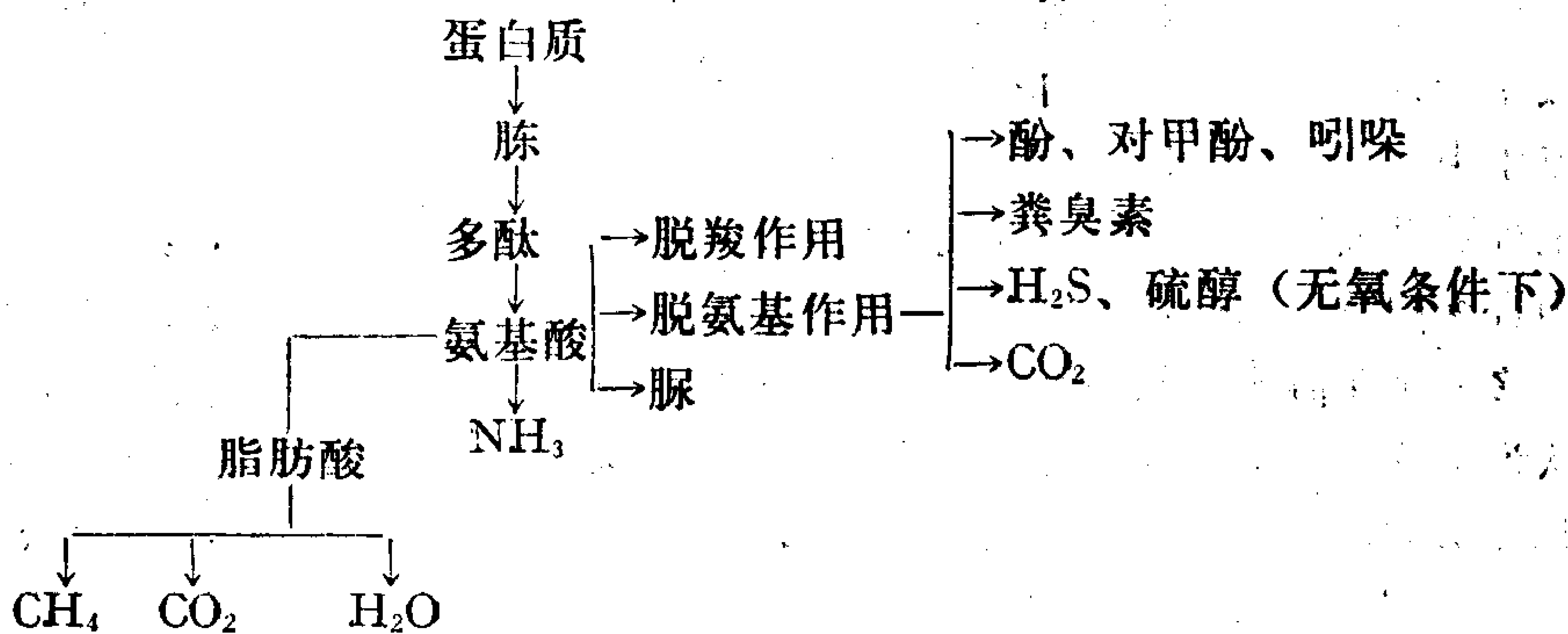
成 分	海水中浓度μgC/L
维生素B_{12}	0.0005
硫胺素	0.005
维生素H	0.001
总脂肪酸	5
脲	5
总游离糖	10
总游离氨基酸	10
总碳水化合物	200
化合氨基酸	50

在海水中的溶解度，温度和盐度增高，CO_2溶解度减小，海水pH下降。这种平衡的移动是迅速的，当某一组成起了变化，CO_2系统在几分钟内即可转移到一个新的平衡状态。然而，CO_2在海水与大气之间的交换过程就比较缓慢。

海水中的有机物质，主要包括海洋生物体中的有机质及其一系列的分解产物。以溶解状态存在于海水中的有机化合物，可分为无氮有机质、含氮有机质、类脂化合物和复杂有机质。表10.8给出了海水中溶解的重要有机质的平均含量。

无氮有机质中最重要的是碳水化合物及其分解产物：海洋植物→木质素→纤维素→淀粉→葡萄糖→有机羧酸。在分解过程中，微生物酶起了重要的催化作用。

含氮有机质主要为海洋植物和动物蛋白质及其分解产物：



分解作用易在微生物酶的作用下进行，并具有多种分解过程。

复杂有机质为主要包括腐植酸在内的腐殖质。

此外，海洋底部停滞水中常缺游离氧(O_2)，并富含有机质和CO_2，有时含有少量H_2S与甲烷（CH_4）。

2．海水中溶解物质的平衡

海水中许多组分的浓度基本固定，说明海水中溶解物质应处于同其它地圈物质交换输入和输出接近平衡的状态下。

戈尔德施密特曾作了有趣的计算，他假定在整个地质历史年代中，地球表面每1 cm^2的面积上，大约有160kg岩浆岩被风化分解并全部带入海水。既然在每1 cm^2海洋面积上

有278kg的海水，那末海洋中每1kg的水就应大致接受600g风化物质的供应。他计算了某些元素的这种供应的可能数量（后来，兰卡玛和萨哈玛曾加以修正），并与海水中各该元素存在的量进行对比（表10.9）。由表可见：

表 10.9 元素在海水中的平衡表

（据兰卡玛和萨哈玛对戈尔德施密特数据的修正，1952）

元素	供应海水的总数量 (ppm) I	存在于海水中的数量 (ppm) II	II占I的百分率 (%)
Li	39	0.1	0.3
B	1.8	4.6	256
F	540	1.4	0.3
Na	16980	10511	62
Mg	12540	1272	10
Al	48780	1.9	0.004
Si	166320	4	0.002
S	312	884	283
Cl	188.4	18980	10.074
K	15540	380	2.4
Ca	21780	400	1.8
Zn	79.2	0.014	0.02
Br	0.972	65	6687
Rb	186	0.2	0.1
Sr	180	13	7.2

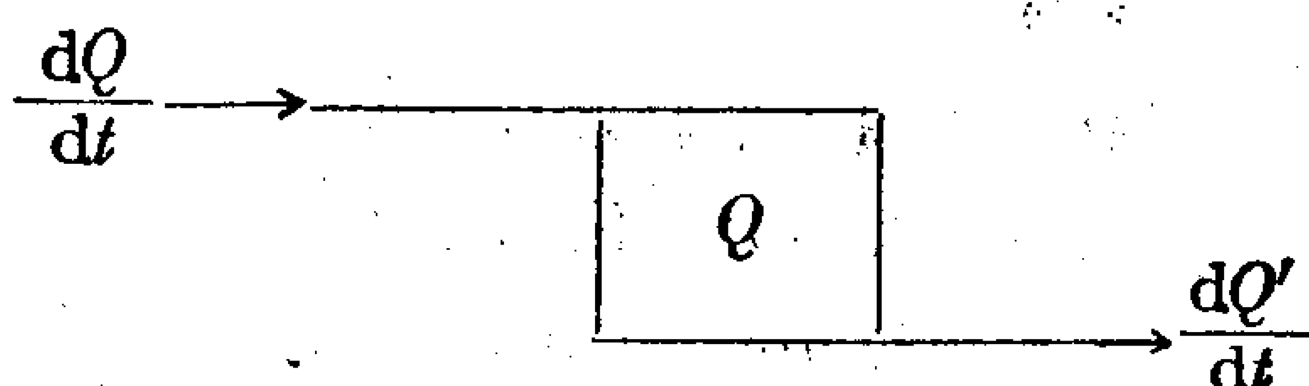
1）H_2O和海水中的主要阴离子Cl^-、SO_4^{2-}、Br^-与$B(OH)_2O^-$等不可能主要靠岩石圈供应。多数学者认为它们可能来自火山喷气、岩浆和温泉。

2）海水中主要阳离子Na^+、K^+、Mg^{2+}、Sr^{2+}以及其它，无疑都是来自遭受风化的岩石。同时上列数据说明许多阳离子的供应量大大超过了残留于海水中的量。据此我们可以认为海水中许多阳离子的浓度，不仅受溶解度的控制，而且还受其它因素影响。因为研究已经证明许多元素在海水中都是极不饱和的，它们不会靠过饱和沉淀的方式自海水中移去。一般认为影响元素进入海水或自海水移去的因素为：（1）胶体质点吸附（K、Rb、Cs、Cu、Pb、Zn等），（2）生物吸取（Ca、Si、P、V、W等），（3）局部化学反应沉淀（Cr）。

在表征海洋这样一种物质交换的（准）定态系统时，应用克雷格（Craig，1969）和布罗克(Broecker,1962) 提出的箱式模型是有意义的。

按照这种模型，海洋整体及其某些部分均可视为一个箱式容量，在其中所研究的各种量（温度、压力、浓度等）在时间和空间上是恒定的，于是体系就描写为定态。采用箱式模型的目的就在于估算各箱之间的物质迁移。

由这种模型显示的最有意义的概念就是“居留”时间。例如，考虑含有某种元素A（数量为Q）的“箱”，在单位时间内，这种元素以$\frac{dQ}{dt}$数量输入箱内，而以$\frac{dQ'}{dt}$数量离



开箱子。假定状态是稳定的，这意味：

$$\frac{dQ}{dt}=\frac{dQ'}{dt}$$

则元素A居留在箱内的平均时间为：

$$\tau=Q/(dQ/dt)$$

τ称为元素A在所研究箱内的居留时间。根据箱状模型，已估算了在单位时间内到达海洋的每种元素的数量，以及这些元素在同样时间内通过沉淀作用而离开海洋的数量。结果证明输入和输出的数量是相符的，从而证实了关于现代海洋系统处于定态的假说。同时亦有可能计算出所有元素在海水中的居留时间（表10.6）。由表10.6所列数据可以看出，绝大多数可溶元素具有最长的居留时间。这种结果与所预料的完全一致。

应用海水中痕量元素的居留时间，可以检验沉淀机制对于该元素进入沉积物的重要性（Michard, 1971）。当某种元素C通过固溶体共沉淀机制与化合物AB中的元素B一道从海水中消除时，实际上应当有：

$$\frac{dC/dt}{dB/dt}=K_C^{AB/海水}\cdot\frac{C}{B}$$

其中$K_C^{AB/海水}$——元素C在矿物AB与海水之间的分配系数。这样应得到：

$$\tau_B=K_C^{AB/海水}\times\tau_C$$

如果介入一种更有效的沉积机制，就有

$$\tau_B\gg K_C^{AB/海水}\times\tau_C$$

例如，一般设想海水中的Mn^{2+}可通过置换方解石中的Ca^{2+}而沉淀。现检验这一机制对沉淀Mn的有效性。已知$K_{Mn}^{方解石/海水}=5$，由表10.6可查出Ca的居留时间$\tau_{Ca}=1\times10^6$a，Mn的$\tau_{Mn}=1\times10^4$a，所以，$\tau_{Ca}\gg K_{Mn}^{方解石/海水}\times\tau_{Mn}$。因而，判断应该存在另外的机制，使Mn离开海水。这种机制比Mn与方解石的共沉淀作用更加有效。但必须注意，这种估计现在还不够精确，以致有时还不能作出令人确信的结论。

3．原始海洋的成因 原始海洋的形成与原始大气圈的产生是密不可分的。因此，一般认为原始海洋的形成亦与地球内部挥发分逸出至地表有关。这些挥发分中以水蒸气和CO_2为主，而H_2O随挥发分的变冷而凝聚为原始海水。因其中溶解CO_2、HCl、H_2S、SO_2等火山特征气体，故原始海水显酸性。关于原始海水如何由最初的那种特征演化至今天海水的成分，已经提出了一些推断，我们将在下章中加以说明。

古生物学和地层学记录已提出一些证据，它们能证明海洋水中溶解的盐类在最近600Ma以来没有大的差别，并且有可能自30×10^8a前至今情况也如此。小的变化，例如大气中氧的增加，从而使海水的氧化电位发生变化。只要这变化还允许铁呈亚铁形式存在于海水之中，就不会影响溶解盐类的平均含量。在现代的条件下铁被氧化为三价形式，并且发生沉淀。

10.2.2 陆地水的化学成分

虽然陆地水的总量相对于水圈质量说来是很少的，但这些水在地球化学上的作用却是巨大的，因为它们是造成陆地上大部分风化作用和侵蚀搬运作用的主要营力。

曾经估计，地球陆地面积上每年的全部降雨量总计为123.4×10^{18}g，其中有27.4×10^{18}g的水流入海中。

陆地水主要是淡水，但在内陆地区也存在咸水。陆地水的最大特征是，水中所溶解的物质及其含量是受许多局部因素的控制。这些因素主要是气候、降雨量、水的流动情况（动水或静水）以及水流经地区的岩石成分和生物类型等。例如，在湿润、植物繁茂的地区，河流主要含Ca^{2+}和CO_3^{2-}等；在干燥地区，河流中主要含Na^+和SO_4^{2-}；而流经硫化物矿床上部的水则含大量H_2SO_4及Cu、Zn等金属离子。

克拉克曾对各大陆河水和湖水中离子部分的化学成分进行测定，并得出各大陆水的平均成分（表10.10）。

表 10.10 大陆水的化学成分（重量%）

（据F.W.克拉克，1924）

离　子	北　美	南　美	欧　洲	亚　洲	非　洲	世界平均
CO_3^{2-}	33.4	32.5	40.0	36.6	32.8	35.2
SO_4^{2-}	15.3	8.0	12.0	13.0	8.7	12.1
Cl^-	7.4	5.8	3.4	5.3	5.7	5.7
SiO_2	8.6	18.9	8.7	9.5	17.9	11.7
NO_3^-	1.2	0.6	0.9	1.0	0.6	0.9
Ca^{2+}	19.4	18.9	23.2	21.2	19.0	24.4
Mg^{2+}	4.9	2.6	2.4	3.4	2.7	3.4
Na^+	7.5	5.0	4.3	6.0	4.9	5.8
K^+	1.8	2.0	2.8	2.0	2.4	2.1
$(Fe,Al)_2O_3$	0.7	5.7	2.4	2.0	5.5	2.7
盐度 mg/L	341		205			

如将表10.10所列资料与海水中离子部分的化学成分相比较，则显示出它们之间存在明显差别：

海水中：$Na^+>Mg^{2+}>Ca^{2+}$；$Cl^->SO_4^{2-}>HCO_3^-$；

大陆水中：$Mg^{2+}<Na^+<Ca^{2+}$；$Cl^-<SO_4^{2-}<HCO_3^-$。

因此，尽管在大陆水和海水中主要离子方面有相似之处，但它们含量的比例是相反的。在大多数河流水的成分中HCO_3^-和Ca^{2+}离子都占优势。

河流的化学成分还发生季节性变化。最大矿化度见于地下水补给河流的冬季，而最小矿化度发生在春汛、雨季和冰川融化时期。

地下水长期与不同成分的岩石和矿物处于不间断的接触中，因此它们具有各种不同的矿化特征。多数情况下，各含水层之间大部分地下水不能进行物质交换，并且许多地下水层与大气降水没有联系。于是在这类地下水中一般缺乏游离氧（几乎都消耗于各种矿物的氧化过程）。

大陆水中的有机质丰度变化幅度大，并且其构成也同海水不同。淡水常常含有更多的

溶解有机质，尤其当它们受到污染或者产生于沼泽地区时情况更是如此。淡水中胶体和溶解的有机质总平均含量大概可达4ppm。而海水中的为1ppm。淡水中悬浮的有机质含量可能在一定程度上高于4ppm。湖水含有的有机碳浓度常常高于河水，其有机碳的来源既可为水体中的光合作用，又可来自周围陆地汇入的水流。陆地水富有机质可归因于陆上植物机体腐解产生的有机化合物，诸如，木质素等，在淡水中要比在海水中多得多。例如，加拿大麦肯齐河（Machenzie）流域盆地地表水中，各类有机质的含量为：（1）有机碳总含量由小于2到42ppm；（2）氨基酸12到299ppb（附着于悬浮物质上和呈溶解状态）；（3）碳水化合物，由检不出到大约0.25ppb；（4）色素，0.00003到0.1ppb。

淡水在光合作用、呼吸和有机分解这些过程之间存在着比较准确的平衡。有机质的产生速率或多或少地等于它们被破坏的速率。一般说，当有机质的生产过剩时，就导致有机生命的不平衡（藻类繁茂期就是这种例子）及大量死亡。CO_2 移出的结果能提高局部水的pH，而氧的产生则能维持高的Eh。常常在过剩的光合作用之后，跟着就是有机体的高速分解，结果就引起缺乏溶解态的氧、无机离子的还原过程以及H_2S和CH_4等气体的产生。在这样的局部环境中水的pH则具有中等值到低值酸性，而Eh则具低值。

10.3 生物圈的地球化学特征

10.3.1 生物圈及其化学成分

生物圈可以视为植物、动物和微生物的总和，它的范围应扩展到地球上能够有生物存在的部分。显然其主要部分是水圈及岩石圈上部或表层，这个带是生物最富于繁殖力的区域。然而少量的生命可出现于更广阔的范围。例如在很高的高空中发现过昆虫和孢子；在海底深处曾找到有机体；甚至在地下很深的油井盐水中还存在着细菌。

从总重量的角度看，生物圈与其它地圈相比是微不足道的。兰卡玛和萨哈玛（1949年）提出水圈、大气圈和生物圈的质量比例为70000:300:1。然而，从质的方面和动力学方面看，生物圈就具有非常大的重要性。

赖利（Riley）曾计算出，在地表有机碳的化合物的总产量为$1.46\pm0.87\times10^{11}$t/a，其中$1.26\pm0.83\times10^{11}$t产于海洋，$2.0\pm0.5\times10^{10}$t产于大陆。如果我们接受如下看法，即生物圈按照现今这样繁殖速度已经存在了五亿年的话，那末曾经在生物圈中存在过的物质的总质量就已超过了地球的质量。

由于生物圈的高度不均匀性，因此精确估计其平均化学成分是困难的。A. П. 维诺格拉多夫（1954年）在综合了6000种以上动物和植物的化学分析资料的基础上，计算了生物圈的平均化学成分（表10.11）。后来有些学者（如Bowen, H.M.J., 1966）考虑到，植物在整个生物界占主体位置，并且动物又依赖植物为生，因此认为估计出海洋和大陆植物元素的平均含量就能近似地代表生物圈的化学成分。基于这种设想，鲍温（1966）就汇集了有关植物（干体）的分析资料，分别计算出海洋植物与陆地植物中许多元素的平均含量。

维诺格拉多夫和鲍温的数据虽不完全相同，但均一致反映出，生物圈是由H、C、N、O和P五种主要元素所组成，其余元素虽然也存在，但数量极微。因为这些数据都是建立在干植物组织分析基础上的，所以没有包括有机体中以水分子存在的氢和氧。实际上生物

表 10.11 地球生命物质的平均化学成分

（据维诺格拉多夫，1954）

元素	在有机体中的平均含量（重量%）	元素	在有机体中的平均含量（重量%）	元素	在有机体中的平均含量（重量%）
O	70.0	Ba	3×10^{-3}	Ni	5×10^{-5}
C	18.0	Sr	2×10^{-3}	Pb	5×10^{-5}
H	10.5	Mn	1×10^{-3}	(Sn)	(5×10^{-5})
Ca	5×10^{-1}	B	1×10^{-3}	A	3×10^{-5}
K	3×10^{-1}	TR	$n\times10^{-3}$	Co	2×10^{-5}
Si	2×10^{-1}	Ti	8×10^{-4}	Li	1×10^{-5}
Mg	4×10^{-2}	F	5×10^{-4}	Mo	1×10^{-5}
P	7×10^{-2}	Zn	5×10^{-4}	Y	1×10^{-5}
S	5×10^{-2}	Rb	5×10^{-4}	Cs	1×10^{-5}
Na	5×10^{-2}	Cu	2×10^{-4}	Se	$<10^{-6}$
N	3×10^{-2}	V	$n\times10^{-4}$	U	$<10^{-6}$
Cl	2×10^{-2}	Cr	$n\times10^{-4}$	Hg	$n\times10^{-7}$
Fe	1×10^{-2}	Br	1.5×10^{-4}	Ra	$n\times10^{-12}$
Al	5×10^{-3}	Ge	1×10^{-4}		

机体中总含有很多的水，例如树木含水50%，海洋无脊椎动物甚至含水达90%以上。

按照元素在生物生理方面的功能和是否需要，可将生物中的元素划分为必需元素和非必需元素（表10.12）。现在对于必需元素的代谢功能已有较好的了解，可概略地将它们划分为能量元素（C、O、H、N），主要营养元素（P、Ca、Mg、K、S、Na、Cl—Na 主要为动物，而不是植物的营养分）和微量营养元素（Fe、Cu、Mn、Zn是动植物的共同营养分；B、Mo 和Si 只是植物的营养分；Co 和I只是动物的营养分）。少数非必需元素，如V和Br，可以在某些生物的代谢作用中起重要作用，但对于许多种类生物说来，它们的生理功能尚不清楚。许多微迹元素，不管它们是否为必不可少的，只要高于一种相当低的含量水平就成为有害的元素。尽管不同种的生物或个体的成分可能存在差异，但是生物成分在

表 10.12 生物中元素的分配（含量单位：体重的百分数）

（据Mason和Moore，1982）

必需元素			非必需元素		
主要元素 60—1	次要元素 1—0.05	微量营养分 <0.05	次要元素	微量营养分	污染成分
H	Na	B	Ti	Li As Ba	He
C	Mg	Fe	V	Be Rb Pb	Ar
N	S	Si	Br	Al Sr Ra	Se
O	Cl	Mn		Cr Ag	Au
P	K	Cu		F Cd	Hg
	Ca	I		Ni Sn	Bi
		Co		Ge Cs	Tl
		Mo			
		Zn			

整体上的相似性大于差异性。

总之，生物圈虽然拥有的质量很小，但是大量的物质通过它进行动力学平衡运动。生物圈造成了地球表层独有的特征。

10.3.2 生态平衡与自然环境

地球上的生物圈从无到有，其中的生物从低级发展到高级，一直都是处于同其所赖以生存的环境—岩石圈、水圈和气圈的相互作用及物质和能量的交换之中。环境为生物的发生与发展创造了必要的条件，而生物圈施于环境的反作用也在推动着自然环境的向前演变。

约从19亿年前整个地球过渡到氧化性环境起，氧就成为地表环境的主要化学营力，它不同程度地影响着几乎所有的地球化学过程。游离氧不断地氧化着大气中的含碳和含氮的化合物，如CO、CH_4和NH_3等，使大气圈中CO_2和N_2的浓度增加。增加的CO_2又与水圈和碳酸盐沉积物以及绿色植物之间构成了全环境的平衡。随后，O_2的浓度超过CO_2，于是大气圈的性质逐渐由N_2-CO_2型转变为现代的N_2-O_2-CO_2型。

游离氧的增加亦使水圈的性质和成分发生变化。水圈表层中铁、锰等溶解的量大大下降，还原态的硫转变为SO_4^{2-}。加之，水圈与岩石圈的不断作用与物质交换的结果，水圈就由氯化物—碳酸盐型演化为现代的氯化物—碳酸盐—硫酸盐型。

生物的出现和发展对于环境的演变起了重大作用。生存于原始水圈中的原核生物、异养的细菌和自养的蓝藻参与了地表环境中有机物的合成与分解，从而导致C、H、O、N、S、P、Si、Ca、Mg、K、Fe、Mn等元素的生物地球化学循环。但是，原始生物的作用在强度上和容量上都还是有限的，因而这种作用还不够大。随着生物物种的增加和生物由低级向高级的进化，特别是到距今10×10^8a前左右，生物物种已逾万位级数，并通过变异和选择，形成了有氧呼吸的生理生化功能，使光合自养生物的数量急剧增加，并使氧在大气中的积累速度增加。大气中游离氧的比例迅速增加以及在大气圈上层形成了一个臭氧层，使来自太阳的紫外线被吸收而很少达到地面。这就为生物从海洋登上陆地创造了条件。到距今大约4亿年前，实现了生物的由“水生”向“陆生”的飞跃。生物圈由海洋扩大到陆地，形成了水、陆的动物、植物和菌类三级生态系统。生物的繁衍使地表环境中矿物质的生物循环的范围又向前扩大，生物的环境地球化学作用的强度和容量也不断扩大。到2.5×10^8a前，森林已广泛发展。化学元素在生物—大气、生物—土壤和生物—水体之间的循环迁移变得极为强烈。发展到现在，动物达到一百多万种，微生物约十几万种，植物有40万种之多，其中绿色被子植物就有25万种。绿色被子植物至今仍是地表环境中强大的地球化学营力，它们决定着地表环境中游离氧和二氧化碳的命运，对其它元素的迁移也起着重要的作用。

从上述生物圈与水圈、气圈和岩石圈（尤其是土壤）的相互作用及演化看来，在它们之间经过长期发展已经建立起物质和能量交换的动态平衡，而生物圈本身也处于生态平衡的准定态。

地球上的生态系统也是处于不断变化之中。动、植物的群体在数量上随季节变化而增减；种的活动范围随气候的变迁而有扩大或收缩；在动、植物的各种属之间通过食物链而建立起相互制约的平衡关系，因而当发生流行病或增多捕食者时很可能把某个种的个体数目减少到过低水平，以致该物种永远不能恢复而归于绝灭。因此，这也说明生物与环境之

间以及生物种属之间均存在动态的制约关系或生态平衡。只要有某种因素，例如环境污染，破坏了已建立起的生物圈与其它地圈之间的平衡及生态平衡，就会给生物和人类带来危害。

10.4 环境污染与环境地球化学

10.4.1 环境污染问题

自然环境是人类赖以生存的物质基础。人要生存，就得呼吸空气、饮水、吃食物，与外界进行物质和能量的交换。因而人类一刻也不能离开环境。但是人类并不象动物那样仅仅直接利用外部自然界，单纯地以自己的存在或生理代谢来影响自然界，而人类通过开拓、改造等一系列的生产活动来使自然界为自己的目的服务，来支配自然界。人类在自然环境条件的基础上，通过自己的劳动，创造出适合自己生存与发展的环境（自然形成的环境有时称为"第一环境"，而经人类活动改造的环境称为"第二环境"）。因此，今天环境科学所谓的环境，事实上多已不是自然条件诸要素简单的综合，而是人类劳动所创造的环境。

人类的历史犹如滚滚奔流的长江水不断前进。在人类发展的历史上曾有过很多重大的发明创造，而每一次重大的发明都推动了人类社会向更高阶段发展。十八世纪蒸气机的发明，将人类推进到高速发展的工业革命时代。本世纪以来，电的发明与广泛使用，更推动了人类社会以前所未有的速度迅猛发展，而五十年代以来原子能的利用及航天事业的发展，正在将人类社会以更高速度推向高度文明繁荣的阶段，人类显示出拥有移山填海的伟大的力量。然而，正如革命导师恩格斯曾经告诫的那样："我们不要过分陶醉于我们对自然界的胜利，对于每一次这样的胜利，自然界都报复了我们。每一次胜利，在第一步都确实取得了我们预期的结果，但是在第二步和第三步却有了完全不同的、出乎预料的影响，常常把第一个结果又取消了"。

千百年来，人类的生产活动一直是围绕着资源的开发和利用进行的。从地球深部开采煤和石油，并利用它们中的碳元素，将它们燃烧而获得热能。对其中的硫、氮和金属元素均视为废物，任其随烟冒出，顺风扩散，或作为垃圾倒掉。各种金属的冶炼，矿床的开发，常常都是取其中的一部分利用之，其余部分则当作废物抛弃。至于农田里施化学肥料，为的是增加作物产量；喷洒农药，为的是灭虫而确保丰收。实践证明，这样做也都确实达到了一定的目的。但不幸的是，人类的这些成就却正处于为随之而来的污染危害所抵销的阶段。煤和石油的燃烧污染了空气、各种矿产的开发污染了土地与水源，降低甚至破坏了人类生活环境的质量。长期使用农药使害虫增加了抗药性，虽然农药的用量越来越大，但仍然制服不了害虫，甚至反而杀死了害虫的天敌，使某些害虫更加猖獗起来。化肥的使用也使土壤肥力下降，失去了原来增产的效力。更为严重的是许多人类产生与排放的污染物在环境中长期滞留不散，污染了空气、水体、土壤，甚至通过各种途径进入人体，危害健康。

过去几千年中，虽然人类在生产活动中也向自然界抛出废物，但毕竟因数量较少，大自然有足够的时间和容量将其分解、稀释、净化，因而没有造成什么危害。可是，自从工业革命以来，特别是本世纪以来的几十年，由于科学技术的飞跃进步，工农业生产的迅猛

发展，人类征服自然的能力空前提高，每年都有数亿吨计的各种废物抛于环境之中，日积月累，终于达到大自然再也消化吸收不了的程度，于是出现了环境污染。

当前，环境污染已成为人类面临的重大问题之一。近半个世纪以来，世界上相继发生过多起环境污染造成的公害事件，使成千上万的人蒙难受害，更多的人则呼吸着污浊的空气、食用污染的食物，受到长期慢性的损害。污染也使生物受到巨大威胁，据统计，到1970年止，世界上至少有36种哺乳动物已经消失，还有120种正处在消失的危险中；约有94种鸟类已经消失，至少还有187种趋于消失。生物的灭绝造成生态平衡的破坏。此外，环境污染使工农业生产受损。酸雨使土壤肥力降低，作物减产，河湖池塘鱼类死亡，破坏水产资源；还使建筑物腐蚀，衣服受损。环境污染的这些危害使人们不得不回过头来检查以往行动的后果。环境科学、包括环境地球化学，就在这种形势下，为适应环境保护的需要应运而生了。

10.4.2 环境地球化学

环境地球化学是本世纪六十年代兴起的一个新的地球化学研究领域。目前，它还处于发展的初级阶段，它的研究内容与任务也处在不断发展和扩大的过程之中。因此，现在还没有得到一致公认的有关环境地球化学的定义。一般倾向认为，环境地球化学是研究岩石（包括土壤）—水—大气—生物系统中的复杂的相互作用及其对地表环境化学特征控制的科学。但有人更强调环境地球化学为人类维护和创造最适宜生存环境的作用，而定义它为“研究化学元素和微量物质在人类赖以生存的地球表面及其附近的含量、分布和迁移过程及与人类健康关系的科学”。因此，环境地球化学的研究不仅需要全部无机和有机地球化学的理论和方法的基础，而且还要与生物学和医学紧密连接起来。

要查明环境污染，首先必需了解污染前的自然环境及其中诸要素间的动态平衡。因此，环境地球化学首先要研究未受污染环境中元素的含量与分布，确定环境中元素的背景含量和赋存形式。同时还需研究自然环境中元素在各地圈间的循环及其机制。

其次，环境地球化学要查明各类污染源的影响范围，受污染环境中元素的含量与分布，并通过与元素背景值的对比，确定被污染的程度。在受污染环境中还需查明元素的赋存形式及迁移和活动行为。为估计污染对人、畜和作物的损害程度及为设计治理方案提供依据。

调查自然环境和受污染环境中元素的含量与分布，是环境地球化学的基础工作。可以采用类似于区域地球化学测量的方法和图示来完成。但在实施方面要考虑环境研究特有的目的，取样对象不仅包括岩石、土壤、水体、天然植物、大气等，而且还应包括农作物、某些动物和大气漂尘等，分析测定的元素应尽量包括动、植物和人类的营养元素和有害、有益元素。为确定元素在环境中的背景含量，必须严格采取未受污染影响的样品。并且元素背景值要按能反映地球化学景观区（一般范围较大）的环境本底特征的原则来确定。

元素在自然环境和受污染环境中的赋存形式及迁移转化机制，是环境地球化学研究的重要课题之一。目前，研究最多的为重金属元素Hg、Cd、Cr、Pb、As、Mo和Se等以及营养元素C、N、S等。现以Hg为例说明环境地球化学研究元素迁移分配问题的侧重点。

地球岩石圈内Hg的丰度约0.03ppm。自然环境中Hg的本底值不高，森林土壤含Hg约为0.029—0.10ppm，耕作土壤约为0.03—0.07ppm，粘质土壤约为0.03—0.034ppm。土壤的Hg含量与土壤的形成过程及利用情况有关。

随着人类生产活动的不断发展，土壤中的Hg含量也在逐渐地发生变化。制碱、催化、仪表等工业中的含Hg废水、废碴以及含Hg农药均可成为土壤受Hg污染的来源。

Hg在土壤中的地球化学行为主要表现于土壤对于Hg的固定和释放作用上，而后者则受土壤条件的影响和制约。我国几种不同类型土壤的研究表明，土壤中的腐殖质对Hg有很大的亲和性，尤其在pH值较低时，Hg更易于为土壤有机质所吸收。当pH值偏高时，土壤中矿物质对Hg的吸收作用将增强。由于土壤对Hg有固定作用，使得相当一部分Hg转化为难溶的Hg，不易为植物吸收。因此，土壤起了固定贮存的作用。

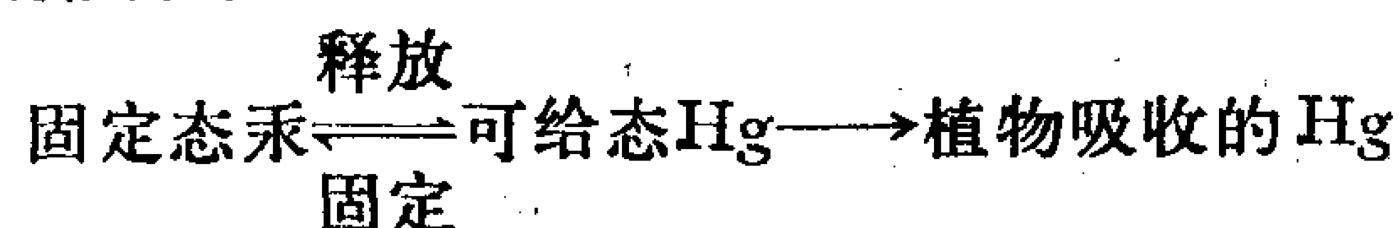
在一定条件下，土壤中固定态的Hg还可能重新释放出来，转变为易于被植物吸收的可给态（活动态）Hg。中国科学院南京土壤研究所做了有关土壤固定态Hg的释放试验。他们将Hg污染的黄土A（含Hg为18.5ppm）和拌过$HgCl_2$作过水稻盆栽试验的黄棕土壤（Hg浓度为4.6ppm）都在淹水还原条件下，通过25—28℃温度下进行培养试验。结果表明随着土壤氧化还原电位的下降，黄土中可给态的Hg明显地增加，出现峰值；而在棕黄土壤中不存在这种现象（表10.13）。这说明固定态Hg的释放与土壤的类型和Hg的赋存形式有关。

表 10.13 土壤中Hg的释放

（据中国科学院南京土壤研究所）

土壤	测定项目	培育天数					
		0	3	7	15	26	45
黄土A	Eh（mv）	500	380	327	252	115	62
	可给态Hg（ppb）	3.0	27.0	53.0	16.5	11.3	9.5
黄棕土	Eh（mv）	555	415	327	132	81	57
	可给态Hg（ppb））	6.8	5.3	5.0	2.8	6.6	6.1

黄土中Hg的释放不是单纯的化学过程，而是一种复杂的生物化学过程。用黄土作水稻和小麦的盆栽试验表明，作物各个生长时期，可给态的Hg量是不同的，如拔节期达14.4 ppb，齐穗期为6ppb，最后成熟期的含Hg量可高达205ppb。土壤中Hg的固定和释放以及作物吸收Hg的过程可概括如下：



掌握了土壤中Hg的固定和释放的转化规律及其条件，就可为采取适当的技术措施提供依据，以使土壤可给态Hg转化为固定态Hg，达到减少Hg对粮食污染的目的。

环境地球化学的另一项重要任务，就是开展化学元素在植物、动物和人类营养方面的作用及引起地方病的环境地球化学因素的研究。在这方面已有的试验表明，应该特别注意以下问题的探讨：

1．缺乏与过量供给　某种元素在环境中含量的不同，对人体健康的影响也可能不完全相同。实验证明，当有机体由于缺乏某种微量元素而生长不好或不能完成其生命循环

时，补充少量的这种元素，对有机体是非常必需的。但当供给量超过了有机体的需要时，同一种元素又可能起毒害作用。图10.1表示一种必需元素的浓度和有机体生长关系的理想曲线。曲线的平台部分指示了对有机体生长、发育的适宜浓度。不同的元素可能有不同宽度的平台曲线。当环境中元素的供给量低于有机体所需要的最适宜浓度时，有机体的生长表现出缺乏症状；而环境中元素的供给量超过最适宜浓度时，有机体就会中毒，甚至死亡。



图 10.1　必需和非必需微量元素的缺乏和过量对有机体影响的曲线

(a) 必需的元素（如Cu、Zn）；(b) 非必需的元素（如Cd、Pb）

环境地球化学工作者感兴趣的，正是上述理想曲线平台两侧的异常部分。在左侧部分，有机体因得不到足够数量的微量元素而出现缺乏症状。这一类问题，我们经常在所谓第一环境问题中遇到，即天然地球化学环境的不均匀性与人体健康关系的问题。如缺碘与地方性甲状腺肿大的关系；又如缺硒、缺钼与一种原因不明的地方性心肌病（克山病）之间可能的关系问题等等。在曲线的右侧部分，因环境中存在某些化学元素的过量而导致有机体中毒。这类问题，除了天然地球化学环境的不均匀性引起外，当前经常遇到的就是所谓第二环境问题，即人为活动所引起的环境污染。

2．食物链作用　在研究环境污染物对人体健康的影响时，食物链的重要意义是显而易见的。其中值得特别重视的问题是：污染物沿食物链富集与污染物沿食物链进入人体。

众所周知，在我们生活的地球表面，有总重量达6×10^{15}t的空气，有约13.6亿km^2的水体，还有着广阔无垠的土地，因而通常污染物从点源释放出来以后，都要受到空气与水体的稀释以及自然的净化。所以残存在环境介质中的污染物浓度一般很低。如多氯联苯（PCB）是不大溶于水的物质，它在河水和海水中的浓度只有约0.001—0.00001ppm。乍看起来，这样微乎其微的物质决不至于造成什么危害。但实际上，这样低浓度的物质经过食物链逐级富集后，其浓度竟可以成千上万倍地增加，其危害也就显现出来了。上述水中微量的多氯联苯到鱼体里可富集到10—0.01ppm。食鱼鸟类可进一步富集到100—1ppm，人食用这样的鱼类，脂肪中富集的多氯联苯也可达到10—0.1ppm，母乳中也可含有0.1—0.01ppm。因而可以通过授乳将污染物传送到子代体内。

食物链的重要作用之一就在于它能使本来浓度很低的污染物富集到危险的高浓度水平。有机氯农药DDT在水中的溶解度很低，因而水中DDT的浓度一般很低。但是，DDT是高度脂溶性的物质，因而能通过食物链逐级富集，食物链越长，富集的程度也越高。曾经对美国密执安湖水系做过调查，发现DDT从水到食鱼鸟类的富集可高达4950万倍。其食物链的途径为：水（0.002ppb）→湖泥（0.014ppm）→虾（0.041ppm）→鱼类（3—6ppm）→鸟（99ppm）。世界上已往生产的DDT150万t，约有100万t流入了海洋。由于

DDT的稳定性，预计要10—50年才能分解掉其中的50%。因而目前无论是浮游植物、浮游动物、鱼类、鸟类普遍都受到DDT的污染。人类通过水、空气以及食物等途径每天都摄入这类物质，造成体内的农药残留。目前，DDT与六六六等有机氯农药在人体内的蓄积是世界性的，这与食物链的关系密切相关。

在水生生物食物链中，藻类起着重要的作用。例如，金属类污染物在水体中由于稀释，其浓度一般较低，不溶性的金属则多沉积在污水排出口或水体底质中，这看来似乎也不至于影响健康。但是，由于食物链的关系，情况就迥然不同了。由于藻类的分裂和生长非常迅速，一世代只有1—2d，因此极易从水中摄取盐类而富集，加之藻类没有排泄器官，摄取的金属可长期保存于体内，所以无论直接或间接以藻类为食物来源的生物都能通过摄入藻类来富集盐类或有害物质。如在氯化汞溶液中培养藻类时，7小时后就可富集到最高浓度。

食物链是空气、水和土壤环境中污染物质侵入人体的重要途径和方式。曾发现生活在北极地区的爱斯基摩人体内有不寻常量的放射性铯（^{137}Cs）。北极是人迹罕至污染较少的地方，这种现象颇为令人惊讶。经研究发现，原来这也是食物链的作用，即小小的苔藓类植物吸收并富集了放射性物质，驯鹿以苔藓为食作了进一步的富集，爱斯基摩人居于食物链的顶端，因吃驯鹿肉而在体内富集了更多的放射性铯。

环境污染物质一般浓度较低，成分复杂，作用时间往往很长，作用范围很大，因而它可能通过各种途径侵入人体。皮肤接触、呼吸、饮水和食物是污染物进入人体的主要渠道（图10.2）。不同的元素在不同的环境条件下有不同的作用路线。从图10.2可以看出，食物链实际上代表了人与环境之间复杂的物质和能量交换，即生态关系。在环境与人体健康关系的研究中。经常要求查明对于生活在某种环境中的居民，究竟某个元素是通过哪些渠道进入人体的，其中哪些又是最主要的。因为这些情况有助于深入研究环境与人体健康的关系，为评价环境质量和选择最优的保护环境措施提供依据。

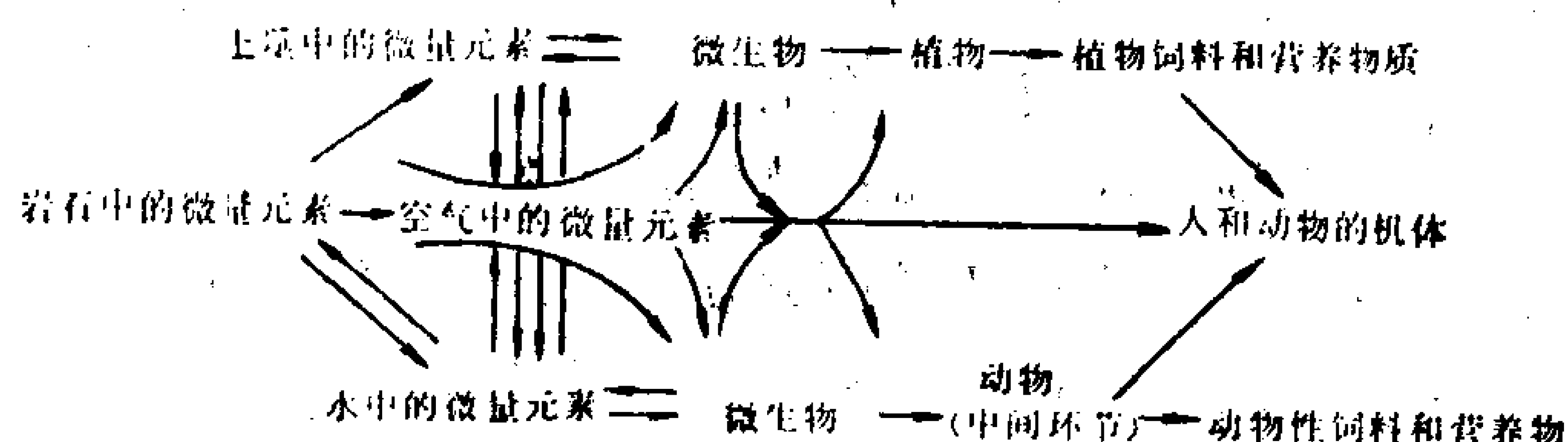


图 10.2　化学元素从环境到有机体作用路线示意图
（据V.V.Kovalsky）

3．元素的相互作用　环境污染物往往种类繁多，多为复合污染，元素的污染也是这样。元素在体内的联合作用结果往往比单个元素的作用更具重要意义，但至今对这方面的了解还很不充分。

微量元素在体内的相互作用包括拮抗作用和协同作用。元素在体内的拮抗能影响吸收，如Se能拮抗Hg和As中毒。有人根据动物实验报道，Se量愈增加，Hg中毒的神经症状出现愈晚，死亡数愈少。这可能是Se为与Hg具高亲和性高的物质，使Hg不易达到靶器官或改变Hg的形态所致。Se与As同属以阴离子化合物存在的元素，它们的化合物的电子轨道非常相似，在饮水中有Se和As同时存在时，则阻碍动物成长的作用就互相抵销。

拮抗的另一种情况是互相置换。如Zn、Cd、Hg的外层电子状态类似，它们与蛋白质的结合能力是Hg离子＞Cd离子＞Zn离子。假如体内酶所含的金属是Zn，那么少量的Hg离子就能置换出其中的Zn，使之不能发挥作用。这种以非必需元素置换或取代人体必需的元素，如Ag和Au取代Cu，As取代P，Ba和Sr取代Ca等，都能使人体受损害或致病。我国北方的大骨节病就与缺Ca而Sr和Ba却过剩有关，Ca被Sr取代后，使骨骼中的Ca从磷酸盐中释放出来，从而使骨骼产生多孔性。

微量元素在体内的协同作用有简单的毒性加和作用，亦有相互促进的协同作用。Fe和Cu之间就有协同关系：含Cu的血蓝蛋白可使动物肝释放出Fe，输铁蛋白则把释放出的Fe运送给正在形成的红细胞，供血红蛋白生物合成时直接利用。

一种微量元素在体内的作用情况往往是十分复杂的，如Mo是人体必需的微量元素，它与Ca、Fe、Cu、W、P、S和亚硝酸盐之间有着十分密切的相互关系（图 10.3)。

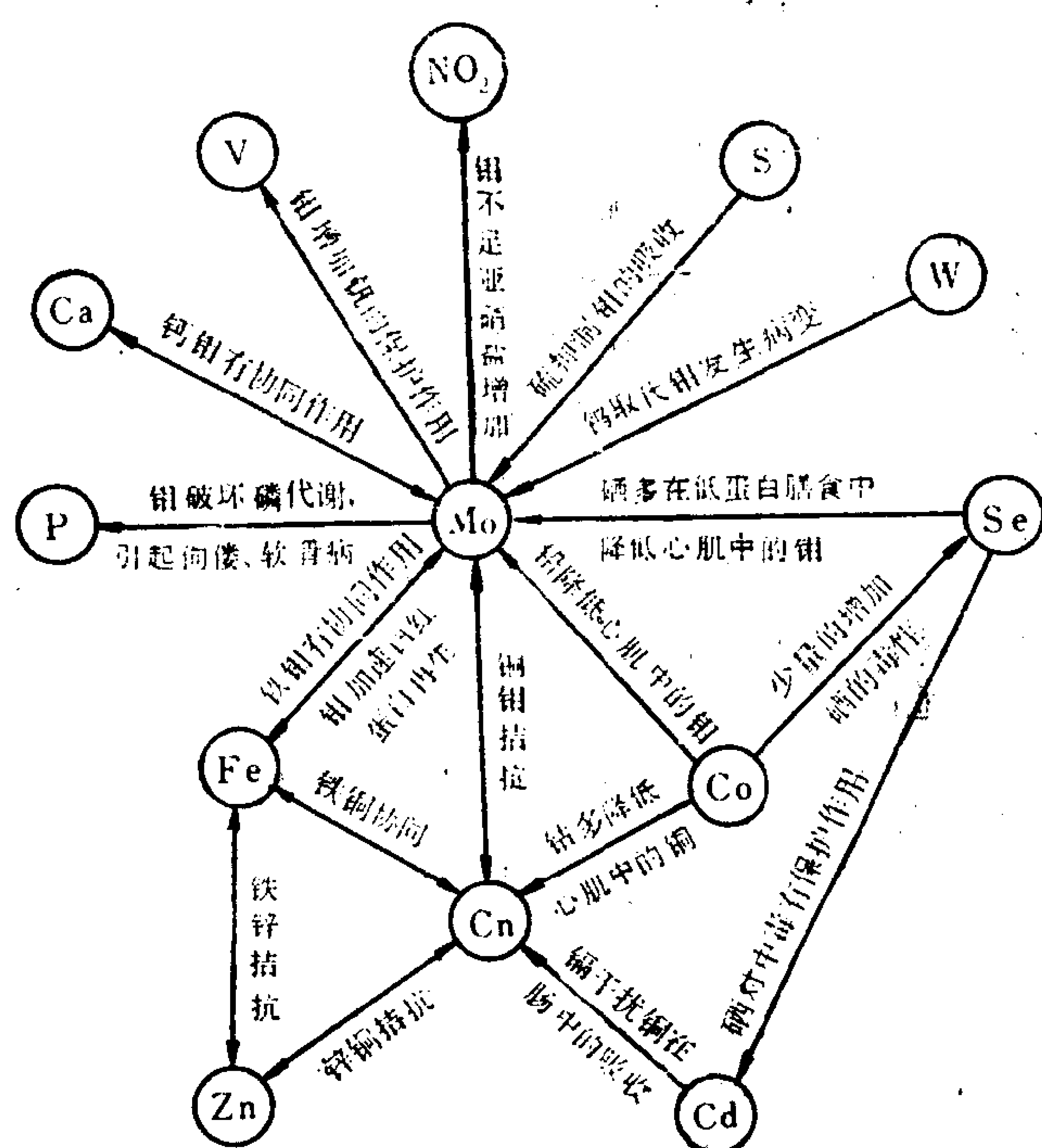


图 10.3 钼与其它元素的关系

（据许后效，1983）

关于元素相互作用的机理，大致分为三个方面，即直接反应、通过金属硫蛋白的抑制反应和置换反应。元素间的相互作用，由于元素之间具有直接结合的性质，而达不到生物体的反应部位。即使进入靶器官，有时也会在该处结合，使之失去活性而不能发挥毒性。金属产生金属硫蛋白一类的生物体预防物质，它与有害金属结合而变成无毒，，从而产生抑制效果。由于置换反应的相互作用，在肠道吸收的地方产生竞争。根据金属离子外层电子结构上的相似性，由化学反应产生的置换和竞争也呈现出相互作用。作为环境污染物质来考虑其毒性时，这种元素间的相互作用关系给人们提供了一些重要的启示。当发现某种金属元素对生物体有一定的影响时，那末，就不能忽视其它金属元素的存在。这不但对环

境的复合污染很重要，而且在营养学上也有重要的意义。例如，当机体缺 Fe 时，容易吸收其它金属，因此，也就容易引起其它金属中毒。此外，根据其它金属在机体内的存在量不同，其必需金属的必要量也会有所不同。由此可见，元素间的相互作用将是研究环境污染物质在机体内毒性的一个重要方面，随着环境化学的深入发展，这方面的研究也将会有所发展。

在我国，环境地球化学的成果已逐渐用于地方病的防治，并取得初步效果。下面简单介绍几个例子：（1）对克山病病区和非病区居民食用的各类粮食作物及居民的血液、头发中的微量元素Se进行的测定发现，病区居民身体处于缺 Se 状态。在进行Se 的代谢实验和毒性试验后，根据环境地球化学调查的结果，采取了病区居民口服亚硒酸钠片剂的大规模预防措施。实验证明，直接有控制地给人体定量补充 Se，对纠正病区居民体内缺Se状态，预防克山病的发生，是一项行之有效的措施。（2）在对上述地方性必肌病的环境地球化学调查中，同时还发现病区的土壤中Mo的含量相对偏低，而Cu的含量较高。已知Mo作为一种微量元素肥料，能影响植物氮的代谢，并能起到一定的增产作用，因此采用了对孕穗期的水稻叶面喷撒适量浓度的钼酸铵，有目的地提高稻米中 Mo 的含量，以提高病区居民食物链中 Mo 的水平，预防地方性心肌病的发生。初步的实验证明，这一措施既可预防地方性心肌病，又能使水稻增产（洪业汤等，1972）。（3）对我国地方性氟病的环境地球化学研究发现，我国地方性氟病的分布地区大致可划分为两个大的地球化学环境，即北方干旱半干旱富钙的地球化学环境和南方半湿润富铁的地球化学环境。前者在苏打盐渍化的环境条件下有利于氟的活动，地下水和地表水中氟的含量较高，是引起地方性氟病的主要原因。因此，这些地区的主要预防措施是改良水质，除去饮水中的高氟，或寻找含氟低的水源等。而在南方地区偏酸性的环境中，由于土壤对氟的吸附作用大为增加，进而使农作物中氟的含量升高，这些地区地方性氟病是由于食物高氟引起的，与饮水关系不大。因此，这些地区的预防措施主要是改良土壤和改善食物链（刘东生，1980）。

主要参考文献

〔10.1〕 洪业汤等，1979，钼的环境地球化学与心脏健康，《地球化学》第 2 期，166—168 页。

〔10.2〕 刘东生等，1980，我国地方性氟病的地球化学问题。《地球化学》，第 1 期，13—21 页。

〔10.3〕 许后效，1983，《环境化学浅说》，科学出版社。

〔10.4〕 张正斌等，1982，《海洋化学》（上），上海科学技术出版社。

〔10.5〕 A.N. 斯特拉勒，A.H. 斯特拉勒，1974，《环境科学导论》（中译本），科学出版社，1983。

〔10.6〕 Bowen, H. J. M., 1966, Trace Elements in Biochemistry. London, New York; Academic Press.

〔10.7〕 Fortescue, J. A. C., 1979, Role of major and minor elements in the nutrition of plants, animals and man. In: Siegel, F. R. (Editor), Review of research on modern problems in geochemistry, pp57-87.

〔10.8〕 Junge, C. F. and Warneck, P., 1979, Composition of the atmosphere. In: Sisgel, F. R. (Editor). Review of research on modern problems in geochemistry, pp. 127-138.

〔10.9〕 Lakin, H. W., 1979. Excesses and deficiencies in rocks and soils as related to plant and animal nutrition. In: Siegel, F. R. Review of research on modern problems in geochemistry, pp89-110.

〔10.10〕 Ronca, L. B. and Furlong R. B., 1979, The unpolluted atmosplere. In: siegel, F. R. Review of research on modern problems in geochemistry, pp. 167-176.

〔10.11〕 Thornton, I. (Editor), 1983, Applied Environmental Geochemistry. Academic press. 501pp.

第十一章　历史地球化学

地球存在已近46×10^8a，迄今发现的最古老的地壳岩石为39×10^8a。在地球形成与最老岩层出现之间（$46—39\times10^8$a前）完全缺少地质记录。关于这段地球早期的历史（约700Ma）只能根据比较行星学（研究月球、火星，水星、金星等的科学）的资料进行推断。月球表面满布着陨石坑，记录了这段时期陨石强烈冲击的事件。考虑到地球具有较大的重力场，因此设想地球曾受到较大和更多的陨石的撞击。但地球与月球不同，地球表面的强烈剥蚀作用已消毁了这些早期撞击的痕迹。在地球头700Ma结束时，陨石撞击减少，设想地壳物质可能已覆盖整个地球表层。这种原始地壳物质推测为玄武岩类，因为地球的一些最古老地块均是基性变质岩占优势。

根据$30—39\times10^8$a以来地壳岩石的记录，可知在地球存在的这段历史中伴随多次全球性构造旋迴，曾周期性地发生着风化、剥蚀、沉积、火山、变质以及岩浆侵入等地质作用。本书前面一些章节已分别讨论了有关过程的地球化学。现在需要提出的问题是：在地球发展历史过程中，不同地质构造旋迴中发生的各种地质—地球化学作用的规模和强度是否相同？它们的地球化学特征是重复的还是有所发展的？本章将概略的讨论这类问题。

迄今，对于地球上部层壳（岩石圈、水圈、气圈，生物圈）地球化学演化的许多问题尚未搞清，但是已积累起来的大量地球化学资料，可以肯定各种地质作用在地球发展的不同阶段中，既存在着周期性的循环，又在总体上都是不可逆地向前发展着。

在整个地质历史中，化学元素的原子结构及其物理和化学性质显然是稳定的。因此，影响元素迁移的内在因素没有变化。然而，对于影响元素迁移的外部条件说来，情况就完全不同。从直接观察现代地球化学作用和分析过去地质时代保留下来的地质记录，都能说明在整个地球发展过程中，元素迁移的各种条件和环境因素确实是不断变化的。例如：地壳成分的变化、地球能量、大气圈和水圈成分与性质的演化以及生物因素的增长等。

11.1　地壳的发展与演化

1．地球能量的变化　在地球的演化史中其能量变化是明显的。如果地球曾由冷的行星硅镁物质聚集产生，其低温状态也不会维持多长时间。那时至少有两种能量来源可以产生大量的热：运动着的宇宙物质碎块和微粒在重力影响下聚集和碰撞释放的动能，以及原始地球物质中放射性元素放出的辐射能。当地球最初还很小，并且大多数宇宙物质碎块尚彼此远离时，这两种来源的能，可以通过辐射散失于宇宙空间。但是，当地球增长至相当大时，由于岩石是不良导体，大量的热将被保留，结果地球内部的温度就会稳步上升。然而在今天的地球中，重力能的释放已不再为具有重大意义的热源，但放射性衰变仍在温暖着地球的内部。

据沃特凯维奇的计算，现在从放射性元素^{238}U系释放出的能量是718.8×10^{18}J/a；^{235}U系为29.87×10^{18}J/a；钍系为726.22×10^{18}J/a；以及放射性^{40}K为308.90×10^{18}J/a。总计

上述放射性元素每年放出的热能达17.82×10^{20}J，或相当于5.65×10^{13}J/s。这个数字接近于37.66×10^{12}J/s由地深到达地表的热流量的数值，因此实际上地球深部失去的全部热量都可归于放射性元素析出的热量，亦即放射性衰变过程为现在的地热提供了主要来源。

这个结论对过去的地质时代也是正确的，只不过那时地球中的放射性元素比现在多的多，相应地，过去放射性成因的热能也要大得多。赫洛宾（В.Г.Хлопин）曾计算，30亿年前放射性衰变过程析出的热量比现在大约多4倍。后来沃特凯维奇更精确地计算过这种热量，结果是：30亿年前放射性衰变过程析出的热量比现在多1倍，而50亿年前则多4.5倍。某些研究者认为，当时这些放射性热量足以使地球所有物质变成灼热的气体。另外一些学者（Krauskopf，1979）则认为关于现在地球热平衡的估计是不能令人满意的，因此关于地球过去热状态的精确估计是不可能的。但是地球具有一个铁-镍核这样一个重要事实，可以给予我们有关地球早阶段热状态的启示，即地球内部有相当大的部分曾被加热到使铁熔融的程度，否则地核与地幔是不可能分开的。总之，目前公认地球在早阶段的能量要比现在高得多，虽然整个地球没有完全熔融，但是地球内部的不同深度上曾加热到使部分物质液化的程度。地球热能的这种变化影响着地球上岩浆和火山活动的规模，在地球早阶段火山—岩浆活动几乎遍及全球，而在以后的历史中则主要限于地球上的活动带。

从宇宙到达地球上的能，绝大部分来自太阳，其数值为17.57×10^{16}J/s。这是个非常大的数字，它同从地深到达地表的热流量（37.66×10^{12}J/s）相比，后者仅为前者的五千分之一。目前认为，在地球整个存在期间，来自太阳的能量没有发生明显的变化。太阳的能量主要是对地表起作用。太阳能也可传递到地球深部，但至今仍未能确定这一现象所能达到的规模。

2.地壳的发展与演化　很可能地核分离时的加热过程曾引起地球外部物质的熔融。尔后通过地球内部对流及地表辐射曾导致冷却过程。当温度降到足以使熔体固化时，最初的地壳就开始形成。这种最初的地壳没有留下地质记录，所以只能根据理论分析及同月球的类比来推断它的性质。

原始地壳的成分和厚度主要应受地幔的成分及其被熔融的程度所控制。可能39×10^{8}a前的巨大陨石冲击也起着次要作用。

根据近年来实验岩石学的发现，已能对两种极端温度分布情况，估计出地幔熔融的程度以及通过分异参加原始地壳的硅铝质岩石的体积。林伍德（1975，1977）认为考虑地核分离的热效应需按从～10^{3}—10^{6}a的时间间隔分别估计。他得出如下结论：如果地核的分离过程持继～10^{6}a，则大部分成核的能量曾通过薄层岩浆在地表被发散，地幔中净温度的分布应同吸积作用形成原始地球后的温度分布相差不大。估计在地球外部大约为1500℃（图11.1）。在另一端情况下，灾变性地核形成过程（10^{3}到10^{4}年）能够把近地表的温度提高到大约2000℃，把地幔—地核界线处的温度提高到3500℃（图11.1）。如要考虑熔融和分异的产物，就需涉及根据实验研究得出的下列结论：

（1）在宽广的条件范围内橄榄岩的部分熔融只产生玄武岩浆；超镁铁熔体能够在很高地热梯度的条件下产生。

（2）富硅质的岩浆（>60%SiO_2）在任何p_{H_2O}条件下都不能是橄榄岩直接熔融的产物，也不能为橄榄岩质熔体的分异产物，但它们可以通过两阶段熔融形成，即以基性岩为第一阶段产物，然后由基性岩部分熔融形成富硅质岩浆。

（3）中性（玄武安山岩）成分的岩浆只能够在压力$p \leqslant 10^9$Pa条件下直接由橄榄岩通过湿熔融形成，这种压力相当地球中深度≤30km。

（4）在深度≤30km条件下，基性岩浆的分异能够产生富硅质残余熔体，但只占很小的比例。

（5）中长石和更富钙的斜长石只在深度≤30km条件下稳定。

这些结果及其与地幔橄榄岩熔融曲线相结合，可以说明林伍德估计的最小温度在干的条件下能使深度约达120km的地幔岩石通过部分熔融形成玄武岩浆。在地幔中存在的水量可能等于或小于0.5%，这样就能使部分熔融的深度达到约200km处。如按林伍德估计的最高温度，则无论在湿或干的条件下均曾产生总成分更加超镁铁成分的熔体，这是深度达～120km完全熔融和由此（120km处）到～400km部分熔融的结果（图11.1）。

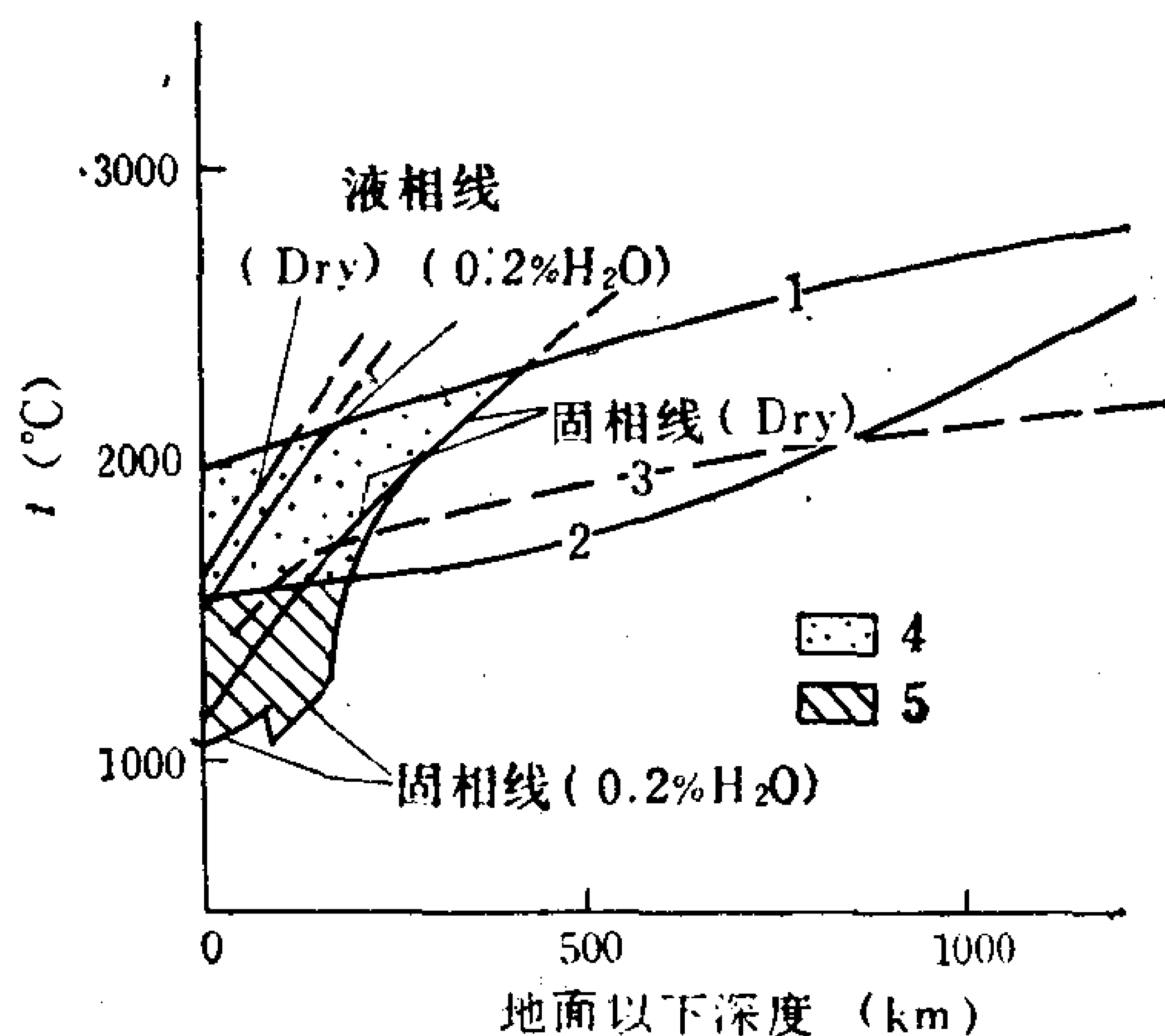


图 11.1 与橄榄岩地幔固相线（开始熔融）和液相线（完全熔融）有关的早期地球中温度分布的估计
（据Ringwood,1975，1977）
1—地核形成后的最大温度分布（绝热）；2—吸积作用后的温度：这接近于地核形成后的最小可能温度分布：3—Shaw（1972，1976）假定的早期地球中的温度分布；4—灾变性的地核形成后的熔融带；5—大约 10^6a 规模上地核形成后的熔融带。纯铁的熔化曲线接近于为地幔固结线和液相线之间的中线

在低的和高的两种极端温度条件下，产生的熔体分异结晶的主要产物曾是超镁铁和镁铁岩。其中超镁铁岩较早的结晶，一般聚集于镁铁岩之下。由于从橄榄岩来源形成花岗岩和斜长岩是很有限的，所以在初始形成的地壳中富硅质岩石的体积必定比现代地壳小得多（甚至对最高估计温度说来情况也是如此）。通过初始熔融产生的镁铁岩石曾是非常大量的，并且对于林伍德所估计的最高温度说来，可以形成一个延深约达100km深度的原始地壳，而对于最低估计温度来说，可以形成一个延深达约30km的原始地壳。

人们推测在地球的早期，大的陨石撞击事件可能影响地球外部层壳的演化。这些巨大的撞击，很可能曾造成原始地壳强烈的破裂和角砾岩化，并且大的裂隙可能直达地幔。在巨大的撞击陨石坑下面释放的压力应曾引起地幔物质的熔融和底辟上升。这导致形成主要为超镁铁和镁铁成分的熔岩和侵入体。但是所伴随的大量镁铁岩的部分熔融和镁铁质熔体的分异结晶必定曾使富硅质和斜长岩类的组分加入到地壳中来。它们大概还曾造成强烈的“脱气化”，并伴随着“火成”喷气，化学沉淀的沉积物。因此，陨石对原始地壳碰撞的直接效应应该是产生出超镁铁岩、镁铁岩、富硅质岩和斜长岩的复杂岩套，外加喷气沉积物和来自撞击物的组分。

哥德温（Goodwin，1976）曾提出大的撞击位置可能是后来形成硅铝地壳（大陆地壳）核心的场所。这种说法虽然仍属于一种猜测，但它不失为关于大陆地壳在地球上不均匀分布的一种可能解释。

地壳的进一步发展包括大陆地壳的发展、分异与演化。这涉及地壳与地幔持续的物质交换，同时也与全球构造性质与形式的发展紧密相关。

在世界某些地区年龄达到35—38×10^8a的岩层中含有石英岩（长英质岩浆岩风化、沉积和变质的产物）和少量大理岩，证明陆壳和大洋盆地的存在。通常认为早期的大陆是小而分散的，它们受其下面地幔中的缓流的推动而运动着，它们不断发生合并和破裂。对其详细情况目前尚无所知，但肯定的是从地球很早时期开始，地球表面物质，正如今天的情况一样，明显的分异为大致相当花岗岩成分的陆块和底部主要为玄武岩的洋区。

大陆和洋壳物质之间的明显分异，暗示着在它们之下的地幔的物质和行为应存在着差异。测量现代大陆和洋区的热流可以为这种分异的阐明提供依据。因为花岗岩含有比玄武岩高得多的产生热的放射性元素（U、Th、K)，人们很自然的会预料，从大陆区流出的平均热流应大大超过从大洋下面物质流出的平均热流。但奇怪的是，两类地区的平均热流却几乎是相同的(平均值为4.2或8.4×10^{-6}J/cm²·s)。倘若地热大部分来自放射性元素,这意味着大洋之下相当浅部的岩层含有的放射性元素总量必须与大陆之下浅部岩层的相同。现在的分析数据表明，主要产生热的元素（U、Th、K）是如此地浓集于陆壳的硅铝质岩石中，以致几乎全部观察到的热流能以地壳单独产生的热量来解释，而只需很少一部分由下伏的地幔提供。另一方面，洋盆的玄武岩壳要薄得多，且含有放射性元素也少得多。要产生测量出的通过洋壳那种数量的热流，就需要或者由下伏地幔中的放射性元素来大量提供，或者由另外的热源来提供。因为地幔的超镁铁岩只含痕量的放射性元素，所以就需很厚的地幔物质（估计大约400km）才能产生出观察到的那样的热流。换言之，陆壳下几百公里厚的上部地幔必定曾经历强烈分异，致使放射性元素几乎全部集中于上覆的地壳；而洋盆下的地幔必定保持着非分异的状态。克劳斯科浦夫（Krauskopf，1979）认为这种重大的差别似乎是很难令人置信的。

板块构造学说提出了另外一种热源：在洋盆之下存在运动着的热的镁铁质和超镁铁质的岩流，它们产生于洋中脊，并在其上载着洋壳。大概从这种壳下流逸出的热流可以同大陆过剩放射性产生的热相匹比。所以这就不必要设想陆壳和洋壳下的上地幔成分存在很大的差别了。现在存在的问题是，能否将现代这种陆壳和洋壳的关系以及作为壳-幔物质交换调节机制的板块构造原封不动的外推到地球的早期呢？

关于这个问题，目前存在着不同的看法。部分学者（例如Krauskopf等，1979）认为，至少从30亿年前开始（地质记录已较丰富）板块构造就开始作用，致使在地球的一些地方镁铁质熔岩流由上地幔深处上升达到地表（设想由石榴石橄榄岩经部分熔融形成），固结了的熔岩就构成了新洋壳组成，并做为岩石板块的一部分被带动离开扩张中心；在另一些地方该熔岩连同堆积于其上的沉积物一道随该板块向下运动进入地幔，随之由于足够变热而发生部分熔融产生出长英质和安山岩岩浆。新的岩浆沿适当构造通道上升，形成火山岩和侵入岩基加入到大陆边缘（或岛弧边缘），变为大陆壳的组成部分。很可能在地球的较早时期这种作用的规模比现代要小得多。这点可由早太古代岩层中绿岩（稍稍变质的镁铁质岩石）的广泛分布和花岗质岩石相对量很小而得到证明。另外一些学者则认为现代这种板块运动模式仅为显生宙所独有。

11.2 生物圈、大气圈和水圈的演化

根据在地层中已发现的生物痕迹，在地球上出现生命应不晚于距今35×10^8a。生物的

存在和发展，构成了一种影响元素表生迁移的重要因素，同时还不断地改变着大气圈和水圈的化学成分和性质，使地球化学过程的环境有规律地发生变化。

在地球物质完全凝聚之后，还在最初的宇宙条件中就能形成某些复杂的有机化合物。在极古老的碳质球粒陨石中发现了有机物质就可以证明这一点。碳质球粒陨石中有机化合物是很复杂的，其中有碳氢化合物、氨基酸，多核芳香族化合物等。A.П.维诺格拉多夫研究了这些有机化合物，并提出这些化合物是在宇宙成因快中子和质子对陨石中存在的CH_4、NH_3、S等化合物作用下产生的。实验室中所进行的模拟实验也得出了类似的结果。

在地球形成的早期阶段，那时地球的大气圈还比较小，臭氧屏还不存在，地球遭受宇宙射线的强烈轰击。地球上广泛存在的CH_4、NH_3、H_2、H_2S、CO_2等化合物，在宇宙射线的作用下可能发生同碳质球粒陨石物质所进行的同样的化学过程，结果形成复杂的碳氢化合物，这就为在地球上产生生命创造了前提。

最初生命的发展是在海洋中进行的。开始为嫌氧（恶氧）生物，后来逐渐转化为需氧（喜氧）生物。这个转折点（称为尤里点）发生在大气圈中氧的含量增长到相当现代大气圈浓度的千分之一的时期。

生物演化的下一步是在古生代开始时发生的。这个转变点（帕斯脱点）表现为生物由发酵转化为能量上更有利的呼吸活动。

生物的发展不仅表现于其种属的演化，而且还表现于其生活活动对于各种不同元素需求的增长。在古老的蓝-绿水藻中，Fe在光合反应中起催化剂的作用，在早元古代结束时起催化剂作用的则是Cu，而在中古生代迁居到大陆上的褐藻中Zn则起着重大作用。

生命的进一步发展，表现在寒武纪出现了第一批动物。在过去的5.7亿年的过程（由寒武纪到现在）中地球上的生物发生了巨大的变化，这种变化也在深刻地影响着地球化学过程，使之不断发展演化。

在地球形成的早期阶段，随着地球物质被放射性能量加热而释放出许多挥发性物质，它们上升至地表形成原始大气圈和海洋。根据各方面的资料判断，原始大气圈的成分应该接近火山气体的成分。正如A.П.维诺格拉多夫所证明的那样，由于地幔物质按照带状熔融方式熔化和脱气作用的结果，基本上有地幔物质的三种分异产物转移到地球表面上来：（1）玄武岩浆，（2）溶解于玄武岩浆中的水，（3）溶解于玄武岩浆中的气体物质。

当玄武岩浆溢出于地表时，就会发生强烈脱气作用，结果由溢出的岩浆中平均约有7%的原生水（或称岩浆水）呈水蒸气或液态水的形式被释放出来。同时被释放的气体还有：CH_4、CO、CO_2、NH_3、S、H_2S、H_3BO_3、HCl、HF、HBr、H_2等。原始大气圈就聚集了这些气体化合物，而原始海洋中也大量溶解这些气体。因此，就使原始大气圈具有非常还原的特征，而原始海洋水则是酸性很强的。

当时在大气圈的上层，在太阳辐射的影响下，H_2O和部分CO_2可以发生光化学分解反应而提供出为量不多的游离氧。但这种氧很快就消耗于CH_4、CO等的氧化(导致CO_2含量的某种增长)。因此，那时既不能形成臭氧层，也不能形成游离的氧分子（O_2）。

生物的出现根本地改变了大气圈、水圈和岩石圈表层中的地球化学平衡。在阳光可以照射到的那部分海洋中，由于存在了可以进行光合作用的生物，而引起了H_2O的还原过程以及游离氧的出现和聚集。同时，光合作用在不断的消耗着大量原始大气圈中的CO_2以及由于NH_3氧化的结果又产生了游离的氮。因此，在生物的影响下地球的原始大气圈就逐渐

表 11.1 大气圈和水圈的化学演化

（据陈福，1978年）

同位素年龄（亿年）	50 — 40	40 — 30	30 — 20	20 —	— 10	10 — 0
地质时代	前太古代	太古代	早元古代	中元古代	震旦纪	显生代
大气性质	大气圈的演化 原始火山气圈	稠密 CO_2 气圈		弱氧化的 CO_2 气圈		N_2-O_2 型气圈
主要气体组成	H_2O CO_2 HCl H_2S SO_2 CH_4	CO_2 H_2O (N_2 HCl H_2S SO_2…)		CO_2 H_2O N_2 O_2 (HCl SO_2…)		N_2 79% O_2 21% H_2O — CO_2 0.03%
总大气压	≈90	≈7 ≈11	≈3	?	1.5	1
p_{co_2}（大气压）		5 10	2	?	1	10^{-1} $10^{-3.5}$
海水平衡pH	海水性质的演化 ←— I —→ 1—2 3 4 4.6		←— II —→ 5(<5.5) 6			←— III —→ 6.7 8.4
氧化-还原条件	还 原	还原至弱氧化——氧化作用逐渐增强→				
海水离子浓度		Fe^{2+} Mn^{2+} Cu^{2+} Pb^{2+} Zn^{2+} Mg^{2+} Ca^{2+} 浓度逐渐降低→ Na^+ K^+ Cl^- SO_4^{2-} ΣCa浓度逐渐升高→				
主要矿物共生组合	$Si(OH)_4$ ↓ $Fe(CO)_4$ ↓ $Al(OH)_3$ ↓	→ $FeOH_3$ ↓ $MnCO_3$ ↓ 白云岩 （磷酸盐）	→ 白云岩 表生层状硅酸盐 鲕状赤铁矿	→ 白云岩 表生层状硅酸盐 鲕状赤铁矿 石 膏		→ 灰岩 层状硅酸盐 石膏 盐类
海洋沉积物出现的历史顺序	碎屑石英沉积—— 非晶质 SiO_2 胶体沉积—— 硅质生物残骸沉积—— $Fe(OH)_3$ 胶体沉积—— 条带状铁硅建造—— $Al(OH)_3$ 胶体沉积—— $FeCO_3$ ↓—— $MnCO_3$ ↓—— 白 云 岩—— $CaCO_3$ ↓—— 钙质生物—— 抱球虫软泥—— 红层建造—— 鲕状赤铁矿—— 表生层状硅酸盐—— 石 膏—— 食 盐——					

演化成为具有氧化特性的厚度较大的氮—氧大气圈。

氧在大气圈中的聚集导致臭氧（O_3）层的产生，后者可以保持生物免受太阳强烈紫外辐射的有害作用。这就为生物由海洋向大陆发展创造了必要的条件。

含氧的大气圈还为动物界的产生和发展创造了条件。动物丧失了自己合成本身生活所需氨基酸类养料的能力，并且开始依赖植物界过着他养的生活。

上面已经提到，原始海洋是由地幔物质的蒸气形成，它曾具有明显的酸性特征。在其中存在着Cl^-、F^-、HCO^-_3、BO_3^{3-}、HS^-等阴离子。地球表面的原始岩浆水不可免的应是矿化水，而淡水的出现还是后来的事，因为淡水只能是原始矿化水通过自然蒸发和蒸馏，并在大陆表面封闭盆地聚集的结果（通过降水方式）。

原始的酸性原生水强烈的侵蚀着原生的铝硅酸盐岩石，并由其中淋滤出碱金属和碱土金属。大陆表面曾被酸性雨(火山气体直接凝聚形成)所冲洗，这导致强烈的水解过程，亦即高岭石化。同样的过程也在海洋底部进行。结果海洋水中就含有大量Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等离子，而海水的性质也由原来的酸性逐渐中和，最后转变为现代的弱碱性($pH=8.4\pm$)。

表11.1是陈福（1978）编制的，它具体反映出大气圈和水圈化学演化的历史和步骤。

生物的发展最终导致人类的出现，这又给地球化学过程增添了新的更为巨大的影响因素。人类的大规模的生产和生活活动正不断地改变着自然环境，而自然环境遭受污染与破坏也会反过来造成对生物和人类的不良影响。因此开展环境地球化学研究，探讨环境保护措施，已成为当前重要的地球化学课题。

多方面的研究已经证明，地球的气候无论在个别地区或全球都不止一次地发生明显变化。例如，已经确定了全球性的三个冰期：震旦纪与寒武纪交界时期（相当国外的阿尔冈纪），石碳纪与二叠纪交界时期以及第四纪时期。看来，白垩纪为全球性热的时期；二叠纪与三叠纪时期还具有干旱的特征，而上石碳和下侏罗纪时则存在湿度增高的现象。根据对赤道带的礁群变迁的研究和对地球过去历史中干旱带和潮湿带分布变化的分析，已经证明古代的赤道应位于北半球很偏北的地方。从寒武纪开始渐渐地往南移动，一直变迁到现在这个位置。气候及气候带的这种变化也必然会在以往的地球化学过程上打上自己的烙印。

11.3 地质历史过程中表生作用的发展

上面已经论及，在地质历史过程中地球上部各层发生了最深刻的变化。因此，不同地质时代中所发生的表生作用必定具有不同的地球化学特征。关于表生地球化学过程的历史发展问题，目前已有了较多的研究。从现有的资料看来，无论在沉积岩和沉积矿床形成的地球化学方面都显示出有规律的发展倾向。

恩格尔（A.Engel）曾研究北美大陆最大地层分层单位沉积岩的化学成份（表 11.2)，结果发现在沉积层中主要的造岩组分随时间发生如下的演化：（1）随着早期大气圈中游离氧的出现和逐渐增长，Fe_2O_3的含量不断增大，而FeO的含量逐步减少；（2）CaO的比例也随之增大，这与大气圈中CO_2分压降低导致Ca呈化学沉积和生物成因的碳酸盐沉淀有关，在显生宙的沉积剖面中CaO的含量几乎为以前的二倍；（3）Na不断地被冲刷到海洋，并大量保持在海水中，它在地层中的含量是随时间减小的，然而K在沉积岩中的含量则是不断

表 11.2 北美大陆大的地层单位沉积岩层的平均化学成分（重量%）

（据A. Engel, 1963）

组分	隐生宙		显生宙	组分	隐生宙		显生宙
	下前寒武纪 $32-25\times10^8a$	中前寒武纪 $25-18\times10^8a$	$6-0\times10^8a$		下前寒武纪 $32-25\times10^8a$	中前寒武纪 $25-18\times10^8a$	$6-0\times10^8a$
SiO_2	66.0	62.2	58.8	MgO	2.2	2.3	2.7
Al_2O_3	14.5	14.1	13.6	CaO	2.8	3.1	6.0
Fe_2O_3	1.4	1.7	3.5	Na_2O	3.0	2.8	1.2
FeO	3.9	2.9	2.1	K_2O	1.4	2.6	2.9

增长的，这大概与K大量被粘土沉积物吸附有关。

在地球上出现游离氧以前，大气圈与水圈中 p_{CO_2} 很高，Fe可呈 $Fe(HCO_3)_2$ 大量溶解于水中。因此那时Fe可以从大陆上大量搬运到海洋，并富集在海水中。后来由于绿色植物的出现，大气圈中产生和逐渐聚集了游离氧，这时情况就发生了根本的变化。水圈中的低价铁开始氧化，进而形成难溶的氢氧化铁—$Fe(OH)_3$，结果导致大量沉积碧玉铁质岩（条带状硅铁建造）或矿石在前寒武纪的中后期形成。这类铁矿形成的特点是，其沉积范围广泛，不仅限于海滨地带，而且见于远海地区，实际上所有存在游离氧的地方都可以形成这种铁矿床。

在条带状硅铁建造形成以后的地质年代中，由于大气圈和水圈中游离氧逐渐增多，并愈益接近现代大气圈的水平，地球表面处于较为氧化的环境。这时 Fe 在地表基本呈高价状态，已不易溶解于水，而只能呈$Fe(OH)_3$胶体悬浮物形式被水搬运，并在近岸浅海处就基本沉积下来，这时已不可能在远海处形成沉积铁矿石。因此元古代晚期形成的沉积铁矿具有与其以前的沉积铁矿完全不同的地球化学特征：前者的特征矿物组合为鲕状赤铁矿-鲕绿泥石-菱铁矿，而后者则为非晶质SiO_2（燧石、碧玉等）-磁铁矿。在更晚地质时代形成的沉积铁矿中，尚可见到鲕状褐铁矿矿石（侏罗纪）、水针铁矿-鲕绿泥石矿石和水针铁矿-鳞绿泥石矿石（老第三纪）等。再晚则形成湖相—沼泽相沉积铁矿石。

在相对于游离氧的关系方面，Mn的地球化学行为与Fe有某些相似。Mn在富 CO_2 的还原条件下容易迁移，而到氧化环境中就呈四价锰的水合物形式沉淀下来。因此一般说来，我们可以预料锰在地质历史过程中具有类似铁的沉积演化规律。实际情况正是如此，现在已发现的最主要的沉积锰矿床同样都是形成于晚前寒武纪。

对于铝和铝土矿说来，则不存在随地质年代而发生明显变化的规律。因为铝在自然条件下不发生价态变化，氧化-还原条件的变更不会对它有什么明显影响。

起初大气圈和水圈缺乏游离氧，经过很久游离氧的浓度也较小，这应该对一系列元素在表生带中的行为发生影响。在远古的还原条件下硫化物不会氧化成为硫酸盐，在海洋水中也无SO_4^{2-}离子的聚集。这就导致在古老的前寒武纪沉积物中缺乏石膏、硬石膏、重晶石和天青石等硫酸盐矿物。在缺乏游离氧的时代，也没有可能形成许多金属和半金属高价离子的氧化物，例如三价铁、四价锰、五价钒、六价铀、六价硒等的矿物。换一句话说，在地球形成的初期，自然界存在的矿物种类要比现在少得多。因为那时不存在生物，当然也

无可能形成可燃性有机岩以及组成其有机成因的矿物——各种腐植酸盐、树脂、地沥青等等。

太古代大气圈是富含CO_2的，在高CO_2分压的条件下，Ca和Mg就象Fe那样形成易溶解的重碳酸盐，当CO_2含量降低时，它们就形成难溶解的碳酸盐而沉淀。由此可以说明为什么早前寒武纪沉积物中较少化学沉积碳酸盐岩，同时也是前寒武纪无脊椎动物缺少石灰质骨胳的原因。A.П.维诺格拉多夫曾经指出，由于CO_2的高度集中，水圈中没有饱和的Ca，因此Ca的重碳酸盐就充分溶解；水圈中Ca的饱和仅仅由于植物的光合作用使大气圈和水圈中CO_2大量减少之后才能达到（参见表11.1）。

地球上的生物从海洋迁移到陆地时是地球化学条件演化的重要阶段。开始是最简单的裸蕨类植物，它们的出现大概是在寒武纪末期，而陆地植物群达到大量发展是在泥盆纪，尤其是石炭纪。从那时起陆地上就能够堆积大量的有机物质（煤和石油）。陆地植被的发展也导致土壤的出现。

有机质能够从很稀的天然溶液中吸附各种元素，这从地质观察和实验都已得到证实。例如，生物岩类、碳质页岩、大多数富碳质的粘土岩、尤其是寒武纪和志留纪广泛分布的笔石碳质页岩往往富集稀有和有色金属（Mo、V、U、Ni、Co、Pb、Cu等）。富有机质的沉积岩所以富集上述元素，有些元素（V、P、Cu等）是与它们被活着的生物吸收而富集在它们的机体中有关；而其它大部分元素的富集则与高度分散的有机物质自海水中吸附这些元素有关，这种吸附过程可以发生在沉积物形成的时候，也可以发生在沉积之后。此外，对富集有机物质的海洋淤泥说来，那里的介质是还原的和富H_2S的，这也有利于上述元素呈硫化物沉淀富集。

在寒武纪和志留纪富有机质的页岩中，上述元素的富集还可能同大陆上那时还缺少发达的植被和土壤有关。因为在那种条件下从风化岩石中淋滤出来的金属元素可以不受大陆上堆积的有机物质和土壤的吸附，而畅通无阻地被流水带至海洋，使海水中更加富集这些元素。但自泥盆纪以后，情况就有所不同，大陆上已经筑起了生物有机质和土壤屏障，这使相当一部分元素被保留在大陆上而不能进入海洋。结果海水及由这种海水中形成的沉积岩就较贫于这些稀有和有色金属元素。在早古生代能形成海相黑色页岩型铀矿床，铀在海相还原环境中自海水同生沉积。相反，在晚古生代、中生代和新生代（第三纪）则在陆相粗碎屑沉积物中形成砂岩型铀矿床。铀的成矿作用这种变化亦与泥盆纪以来大陆上出现了地球化学吸附障有关。

表生地球化学的演化还受古景观地球化学和古水文地球化学的影响。关于历史景观地球化学和历史水文地球化学的研究，近年来已逐渐受到人们的注视，并且在苏联已取得某些较有意义的成果（А.И.Перельман，1984）。

11.4 地质历史过程中内生作用的演化

在影响内生作用演化的诸因素中，主要需提到的是：(1)地球内部能量的变化；(2)地幔和地壳的演化及其相互作用；(3)地球表层构造运动形式的发展和演变等。这些因素决定着各地质时代内生作用的物质来源及地球化学过程的物理化学环境的变化，从而推动着内生地球化学过程的向前演化。当然那些主要影响外生作用的因素（生物圈、大气圈和水

圈演化造成的环境的变化）也会间接地影响内生作用的特征，因为外生作用的产物（主要为各种沉积物）将愈来愈多地通过内生作用发生再循环，甚至转入地幔。目前，关于内生地质作用的地球化学历史演化的研究程度尚低，其中推断，甚至猜测的成分还较多。

世界太古代克拉通中均广泛发育着绿岩带，其中较老的岩浆活动表现为由超镁铁质—科马提岩-到拉斑玄武质喷发岩系的形成；而较晚的岩浆活动则形成分异较好的拉斑玄武质、钙-碱性和富硅-碱性类型的岩石。太古代岩浆作用的演化是同地球早期的地质构造背景有关的。胡庆逊（Huchinson，1981）认为太古代绿岩带是处于大洋裂谷的环境。这种裂谷大概象现代大洋裂谷那样，直接产生于太古代的原始地幔之上，结果导致超镁铁质（科马提岩）—拉斑玄武质岩浆喷发作用，形成“新”的原始洋壳。持续超镁铁质火山作用的结果，使得重力沿该裂谷失去平衡，发生沉降或“垂直消减”作用。然后，沉降原始洋壳的部分熔融产生了分异的拉斑玄武质-钙-碱质-富硅-碱质火山岩系列。

伴随早期超镁铁质科马提岩—拉斑玄武岩质火山活动，形成了太古代特有的镍硫化物矿床和Algoman-型的铁建造。前者的特征为几乎纯Fe-Ni硫化物的扁豆体或较大的侵染体（贫于铜），产于强烈蛇纹岩化、弱分异的超镁铁质科马提岩到拉斑玄武岩质的喷发岩或次火山岩中。Algoman—型铁建造是化学沉积地层，与上述早、晚两种喷发岩系的岩层形成互层，它们的铁质大概是由强烈的海底热液淋滤取自它们与之互层的水下火山岩。

太古代贱金属矿床是层控喷气火山成因的块状硫化物透镜体，其最独特之点是贫铅，并与太古代较晚的分异型拉斑玄武岩质—钙-碱质—富硅-碱质海水下火山活动紧密相关。

金-石英脉型矿床也在多数太古代克拉通内广泛分布，并与下部和上部绿岩建造的各类岩石有关。很可能Au是在进变质和后期花岗岩类侵位过程中自富金的超镁铁岩和镁铁岩活动转移而来。

早元古代可能主要发展垂直运动的裂谷，伴随着发生幔源的镁铁质岩浆活动，形成了主要的镁铁质侵入体。在某些层状分异的侵入体中开始出现岩浆型的镍-铜硫化物矿床（常含铂族元素）。

自早元古代开始，出现了较富Pb和Ag的块状贱金属硫化物矿床。由于在有关的岩石中增加了长英质火山岩成分和伴有部分陆上火山岩，中元古代的块状贱金属矿床又增添了新的特点，即矿石为富Pb-Zn-Ag类型，并呈众多的大矿体产于火山-碎屑沉积岩层中。然而，以碳酸盐岩为围岩的密西西比河谷型铅锌矿床，从晚元古代开始出现，并在寒武纪到三叠纪这一阶段才广泛发育。

塞浦路斯黄铁矿型喷气火山成因块状贱金属硫化物矿床（与蛇绿岩套有关）是典型洋中脊-离散板块边缘，构造环境中的产物。由于前寒武纪缺少这种典型构造环境，这类矿床只广泛形成于显生宙。

斑岩型铜矿床亦少见于前寒武纪，并且是显生宙的重要矿床类型之一。这也同前寒武纪板块俯冲消减作用还不甚发展，而斑岩型铜矿则常常同岛弧环境或大陆边缘这种消减作用派生的钙-碱性系列的岩浆活动有关。

显生宙矿床最突出的特征是矿床类型极其多种多样，说明更多的元素能发生较高程度的富集。这是由于在显生宙的岩石中不仅可以再现多数（但非全部）前寒武纪已有的老的矿床类型，而且还新增加许多独特的矿床类型，后者具有自已特殊的形成环境。除上述塞

浦路斯黄铁矿型矿床和斑岩型矿床等的出现紧密同全球构造的新发展（现代形式的板块构造运动占据了统治地位）有关外，W、Sn、Mo、Bi、Hg、Sb以及其它稀有元素的各种类型矿床的大量形成，很可能与下述情况有关：在晚元古代和早古生代的沉积物中较为富集多种金属元素，后来通过这些地层的部分熔融（形成壳源花岗岩）、各类热液的淋滤萃取（形成各种含矿热液）及变质作用使许多元素活动转移和进一步浓集，以致形成众多类型的矿床。

总之，内生作用演化的总趋势是，地球存在的较早阶段以幔源岩浆活动及地幔特征元素的成矿占主导地位，尔后逐渐发展和增强地壳内部物质的再循环（通过各种地质作用），促使地壳中特征元素的浓集和成矿。但是直到今天地壳与地幔物质交换仍在继续进行。关于这种交换是否达到定态平衡，即地幔供给地壳的物质数量和地壳物质重新返回地幔的数量是否相当？或者这种交换是否具有单向发展的性质，即地幔供应地壳的物质量是否超过地壳物质再循环进入地幔的量？这还是没有解决的重要问题。

主要参考文献

〔11.1〕 陈福，1978，大气和海水性质的演变史，第二届全国矿物学、岩石学、地球化学学术会议论文摘要汇集。

〔11.2〕 Berkner, L. V. and Marshall, L. C. 1964, The History of growth of oxygen in the earth's atmosphere, In P. J. Branezio and A. G. W. Cameron (eds), The origin and evolution of atmosphere and oceans, pp. 102—126.

〔11.3〕 Condie, K. C., 1976, Plate tectonics and crustal evolution, pergamon, New York, N. Y., 288pp.

〔11.4〕 Garrels, R. M., Perry, A. E. Jr. and Mackenzie, F. T., 1973, Genesis of Precambrian iron formations and the deve-lopment of atmosphere oxygen. Econ. Geol., 68:1173—1179.

〔11.5〕 Holland, H. D., 1962, Model for the evolution of the earth's atmosphere. in "Petrologic studies (Budding Volum), pp. 447—477, Geological Society of America, New York.

〔11.6〕 Holland, H. D., 1976, The evolution of seawater. In: B. F. Windley (Editor), The Early History of the Earth. Wiley, London, pp. 559—568.

〔11.7〕 Hutchinson, R. W., 1981, Metallogenic evolution and Precambrian tectonics. In: Kröner, A(Editor). Precambran Plate Tectonics. Elesvier Scientific Publishing Company. pp. 732—759.

〔11.8〕 Ringwood, A. E., 1975, Composition and Petrology of the Earth's Mantle, McGraw-Hill, New York, N. Y., 618 pp.

〔11.9〕 Ringwood, A. E., 1977, Compsoition of the core and implications for origin of the earth. Geochem. J., 11, pp. 111—135.

〔11.10〕 Schidlowski, M., 1976, The Archaean atmosphere and evolution of the terrestrial oxygeen budget. In: Windley, B. F. (Editor). The Early History of the Earth. Wiley, London, pp. 525-534.

〔11.11〕 Taylor, S. R., 1979, Chemical Composition and Evolution of the Continental Crust: The Rare Earth Element Evidence. In: McElhinny, M. W. (Editor). The Earth, Its Origin, Structure and Evolution, Academic Press, London, Newyork, San Francisco, pp. 363—376.

〔11.12〕 Taylor, S. R. and Mclennan, S. M., 1981, The rare earth element evidence in Precambrian sedimentary rocks: Implications for crustal evolution. In: Kröner, A. (Editor). Precambrian Plate Tectonics. Elsevier Sciantific Publushing Company, pp. 526—548.

〔11.13〕 Urey, H. C., 1956, Regarding the early history of the earth's atmosphere, Geol. Soc. America Bull., Vol. 67, pp. 1125—1128.

〔11.14〕 Виноградов, А. П., 1959, Химическая эволюция земли. Изд-ва. АН СССР, Моск-

ква.

〔11.15〕 Виноградов, А. П., 1968, Геохимицеские проблемы эволюции океана. В. СБ. «Основые проблемы океанологии», «Наука», Москва.

〔11.16〕 Войткевич, Г. В., 1951, Вековое изменение химицеского состава земли. «Природа», Вып4.

〔11.17〕 Войткевиц, Г. В., 1970, Радиоактивность в истории земли. «Наука», Москва.

〔11.18〕 Войткевич, Г. В., 1973, Происхождение и химическая эволюция земли. «Наука», Москва.

第十二章　区域地球化学

区域地球化学的研究对象是地壳的大的构造单元、景观区和带、重要的成矿区和带以及经济区。因此，区域地球化学研究具有重要的科学理论意义和社会、经济效益。

12.1　现代区域地球化学的研究对象和任务

12.1.1　区域地球化学的发展概况

区域地球化学的奠基人是A. E. 费尔斯曼。还在1919年，他就为当时彼德堡大学的学生讲授"俄罗斯地球化学"的课程，以后作为专著于1922年出版。1931年他的《苏联地球化学基本特征》一书问世。1941年他又发表了《科拉半岛有用矿产》。

根据费尔斯曼的意见，区域地球化学的任务是研究化学元素在一定区域中的空间和时间分配、迁移和集中-分散规律。费尔斯曼对区域地球化学研究与区域地质工作的结合赋予了重大意义。他曾写道："只有将地史学的成就、大地构造学的新思想同元素行为规律结合起来，我们才能理解矿产的分布"❶。

本世纪二十年代费尔斯曼的学生和助手谢尔巴柯夫(Д. И. Щербаков, 1893—1966)开始从事区域地球化学研究，并做了许多调查工作。然而，在本世纪前半叶区域地球化学毕竟是发展得很慢的，甚至在其发源国苏联也不例外，而在其它国家这一方向的研究基本没有开展。

六十年代中期以来，随着找矿难度的增大，需要加强区域基础地质发展规律研究和改进勘查地球化学方法，而现代地球化学的发展已能为上述问题的解决提供有力帮助。加之，又已有了快速、灵敏的样品分析测试技术，因此，各类区域地球化学研究就纷纷开展起来。例如，我国和国外都已开展了：(1) 区域性地层或岩浆岩地球化学研究(叶连俊等，1964；Юдович, Я. Е., 1981；贵阳地球化学研究所，1979；南京大学地质系，1981)；(2) 成矿区、带区域地球化学研究（Кренделев, Ф. П., 1978；Armour-Brown, A. 和 Nichol, I., 1970；Иваннов, В. В. ИМейтув, Г. М., 1972)；(3) 地下水区域地球化学研究（Питьева, К. Е., 1969)；(4) 前寒武纪地区地球化学研究（国际已出了两次太古代地球化学学术讨论会的论文集，1976，1985)；(5) 古板块构造地球化学研究（Taylor, S. R., 1979, 1981)；(6) 区域基岩地球化学测量及研究（Govett, G. J. S., 1983)；(7) 综合性区域地球化学研究（Актанов, М. Т. 主编的"天山区域地球化学"，1976；於崇文等，1986；张本仁等，1986)。

从区域地球化学发展的现状看，除区域性地球化学测量（以水系沉积物和土壤测量为主，近年才开始进行某些地区的基岩测量）在许多国家已系统开展外，区域地球化学研究规模还不大，而且系统的综合性区域地球化学研究则更为少见。现在许多地质学家、岩石学

---

❶ Ферсман, А. Е., Химия земли на новых путях. М., 1944, с18.

家和矿床学家等已认识到开展区域地球化学研究的重要性和迫切性，并呼吁能加强这方面的系统研究。例如谢格洛夫（А. Д. Щеглов, 1976）在其《区域成矿分析基础》一书中写道："目前对大的成矿区（省、区和带）开展的地球化学研究还极少，这种规模（或比例尺）的面积性地球化学研究方法尚未制定。十分明显，这种类型的研究对于区域成矿分析和预测是极其需要的。"

总之，目前还缺乏能够适应当前各类科学（自然基础科学、地学类科学以及现代地球化学等）发展水平的区域地球化学的理论体系及研究方法，这是妨碍区域地球化学发展的重要原因之一。

12.1.2 研究对象和任务

六十年代中，随着海洋地质和地球物理研究的发展，导致新的全球构造思想——板块构造理论的产生。这是地球科学学术思想的一次革命和飞跃。它使地学家们开始注意以全球物质运动的观点来考虑地壳、岩石圈和地球各个地区的地质运动问题。如果说地球物理学为板块构造学说的建立立下了汗马之功，那么为了发展和完善这一学说及追溯地球早期全球构造的模式，地球化学正在发挥自己的作用，并且已经取得许多重要成果。诸如，通过探索地球各层圈的发生、发展、演化及相互作用（联系地球物质状态转化和能量变化），已初步建立起历史地球化学的理论格架；在全球构造与各类岩石组合之间以及全球构造与成矿系列之间关系的地球化学研究方面，已取得一定进展，并为应用地球化学方法探索古构造发展历史和分析区域成矿规律开辟了新的途径；已发现了存在 $17—18\times10^8$a之久的地幔不均一性，并正在探索地幔物质分异、物理化学状态以及地幔交代、对流和动力学模型，地幔地球化学这一科学分枝已经建立起来。

总之，现代地球化学的研究已经渗入到地球科学的各个领域，并日益发挥着自己的愈来愈重要的作用，它已成为探索地球物质运动与演化的主要基础学科之一。地球化学已经成了名符其实的研究地球物质化学运动及其时间和空间发展的历史科学。地球化学的研究对象也应该从单纯的元素拓宽为整个地球化学体系。现代的区域地球化学就应以当前科学发展状况为起点，适应现代科学水平，建立起自己的初步理论体系和研究方法，并同时积极注意探索更能适应整体科学发展趋势的新的理论体系和方法论。

基于上述分析，现代区域地球化学的研究对象至少应为区域地壳体系，最好为区域岩石圈体系。因为，固体地壳是个开放体系，它不仅同大气圈、水圈和生物圈不断发生物质和能量的交换，而且还同其下面的地幔进行物质和能量的相互作用。区域地壳的地球化学特征在很大程度上正是受其下伏地幔的地球化学特征所影响的，而岩石圈包括了地壳和相当一部分上地幔。岩石圈和软流层实际上控制了地壳中几乎所有的内生地质-地球化学作用，并且构成了地球的构造运动圈。

区域地球化学研究区域地壳的化学组成、地球化学作用及地球化学演化和分区。其主要任务为：

1）在研究各主要地质体的元素丰度的基础上，确定区域及其各地质构造单元地壳的平均化学组成或元素丰度。这是一项基础任务。因为区域地壳元素丰度是决定区域地壳体系物理化学特征的重要因素之一，并且还能为研究区域各类地球化学作用、分析区域构造发展历史和区域成矿规律提供重要的基础资料。

目前，关于区域上地幔化学组成的确定还是很难实现的任务。但是我们可以尽量利用

超镁铁岩和镁铁岩中幔源包体的研究，并运用各类岩浆过程（部分熔融、同化混染、分异结晶等）微量元素演化的定量模型研究各类地幔派生岩，来获得有关上地幔地球化学特征的信息。

2）研究区域内各类地球化学作用及其互相间继承发展关系，查明元素通过这些过程迁移和集中分散规律。这是区域地球化学研究的核心问题。因为这些作用的交替发生和旋回推进就反映出区域地壳的地球化学演化历史，这些作用的空间分异就构成区域的地球化学分区。同时，通过地球化学作用的研究，还能为区域中存在的各类基础地质和成矿问题的解决提供帮助。

3）研究区域地壳的化学演化及区域地球化学循环。

4）研究区域地球化学分区，编制区域地球化学分区图件。

5）进行区域地质构造发展历史的地球化学分析，探讨区域成岩和成矿的构造环境。

6）阐明区域成矿规律、区域找矿的地球化学前提和标志，开展区域成矿远景预测。

7）研究区域景观地球化学及环境地球化学，为工业、农业、畜牧及保健等事业提供基础资料。

总之，开展区域地球化学研究应以区域地壳（岩石圈）为对象，以各类地球化学作用为核心、以历史地球化学的观点和理论为指导，着重以微迹元素和同位素地球化学的理论和方法为手段，查明元素及元素组合在区域内通过各类地质作用所发生的时间演化和空间展布，并以此为基础进行区域地质构造发展和区域成矿规律的分析，为区域成矿远景预测提供依据。

12.2 地球化学省及分区

由于地球上部层圈（地幔、地壳）中放射性元素和热能分布的不均匀性以及地球物质重力-地球化学分异的非平衡性，地壳的各个部分在化学上也是极不均一的。因此，就需要划分地球化学单位的概念，地球化学省（一级地球化学单位）就是首先要提到的此类概念。

在各种有关地球化学省的定义中，以别乌斯等(А. Д. Беус和С. В. Григорян 1975)提出的较为完整。按照他们的意见，地球化学省理解为："具有共同地质和地球化学演化特征的大的构造单元，它们表现为具有共同的地质体组合，并且通过内生和外生作用所形成的矿床和所浓集的元素组合也具有共同性。"罗斯、豪克斯等(Rose、Hawkes等，1979)给出了更为简明的定义："地球化学省是地壳的一个相对大的块段，其化学成分同地壳平均成分有明显差别。"在这个定义中没有将地球化学省与一定的构造单元相联系。可见关于地球化学省目前还没有得到一致公认的定义。

对地球化学省的规模大小也无明确要求。例如，从全球规模看，大陆和大洋盆地就是具有明显不同成分的地球化学省；然而较小的地球化学省常常是由于陆壳的原始差异或者后来的大规模岩浆活动和沉积作用所产生的特殊地质建造而存在于大陆内部。但是在划分地球化学省的界线时，往往还多依据构造单位的界限。因此，地球化学省的划分常常是以

非地球化学的方法为基础的，但是对已划分出的区域的研究则是地球化学方法的。但这里绝不能忽视地球化学研究在确定地质构造单元方面的反作用。例如，在河南西部人们对于华北地台南缘和秦岭褶皱系北缘两个大地构造单元界线的具体位置上是有争议的。但是从我们依据区域基岩地球化学测量资料编制的Cr、Ni、Co、V和Ti组合垒乘地球化学图上（图12.1），可明显地看出在黑沟断裂南面出现上述元素的高含量区，而该断裂以北则为该元素组合的低含量区。南、北两部分地壳地球化学特征的明显不同表明，两个大地构造单元的分界更可能是黑沟断裂（图中该元素组合高含量区的北部边界），而不大可能为陶湾群地层分布区的北界。

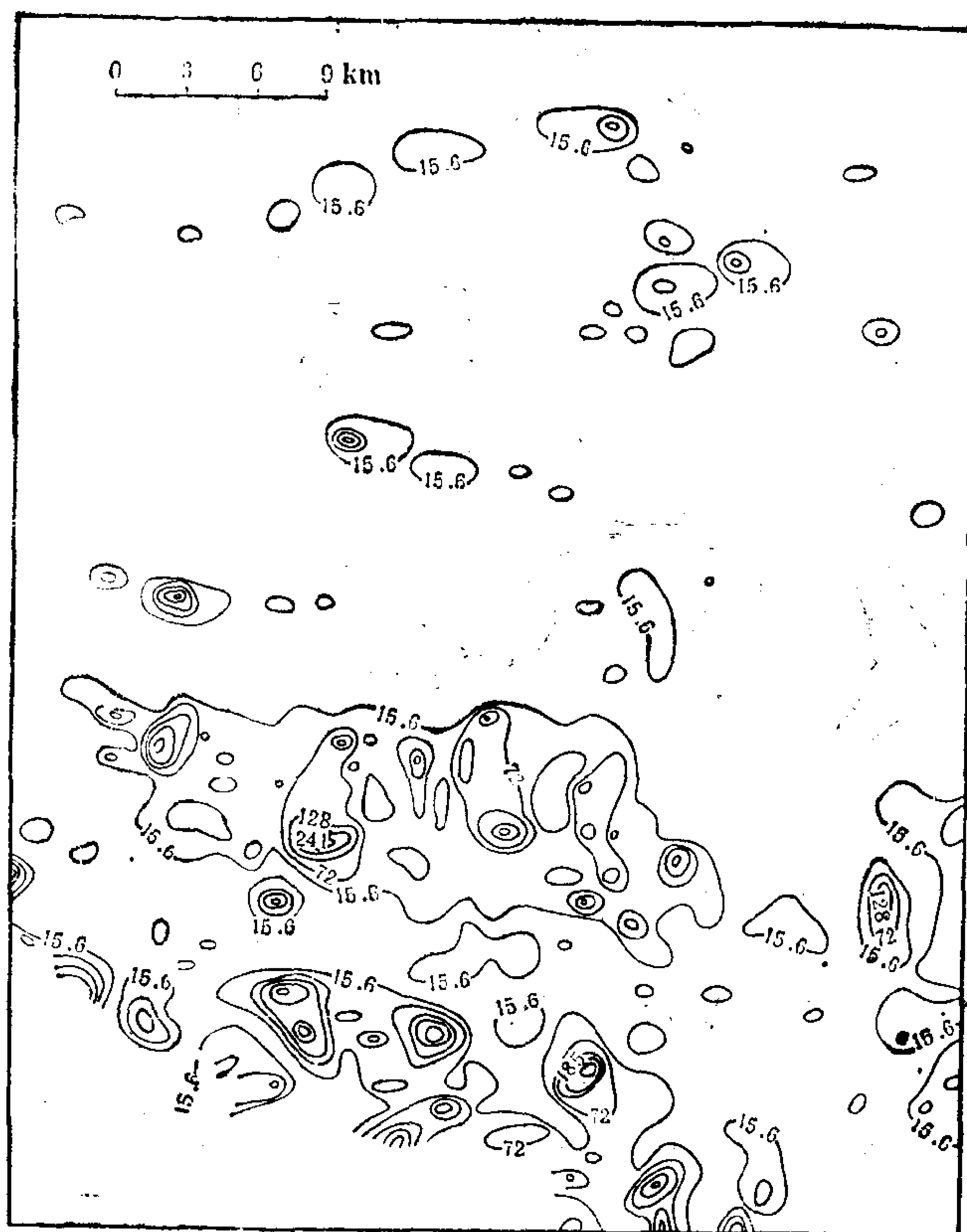


图 12.1 卢氏-灵宝地区Cr、Ni、Co、V和Ti组合的垒乘地球化学图
（图中等值线为上述元素含量垒乘值的等值线）

计算出的南、北两部分地壳的元素近似丰度也表明，南部上地壳以富集Ni、Co、V、Ti、Cr和As为特征，而北部上地壳则以相对富Mo和Ba为特征。考虑到南部地区属秦岭褶皱系的北缘，北部地区属华北地台的南缘，即两部分各自为不同大地构造单元的一部分，故将它们划分为两个地球化学省（图12.2）。

在一个地球化学省范围内，由于同生和后生地球化学作用造成的元素及元素组合的进一步演化而具有不均匀分布，还形成许多富集不同元素组合的次一级地球化学单位。因此，就需要在地球化学省内再进行分区。对于次一级地球化学单位的名称，目前尚无统一的规定。费尔斯曼曾经提出过所谓地球化学带（пояс）、场（поле）、地盾（щит）、结（узлы）

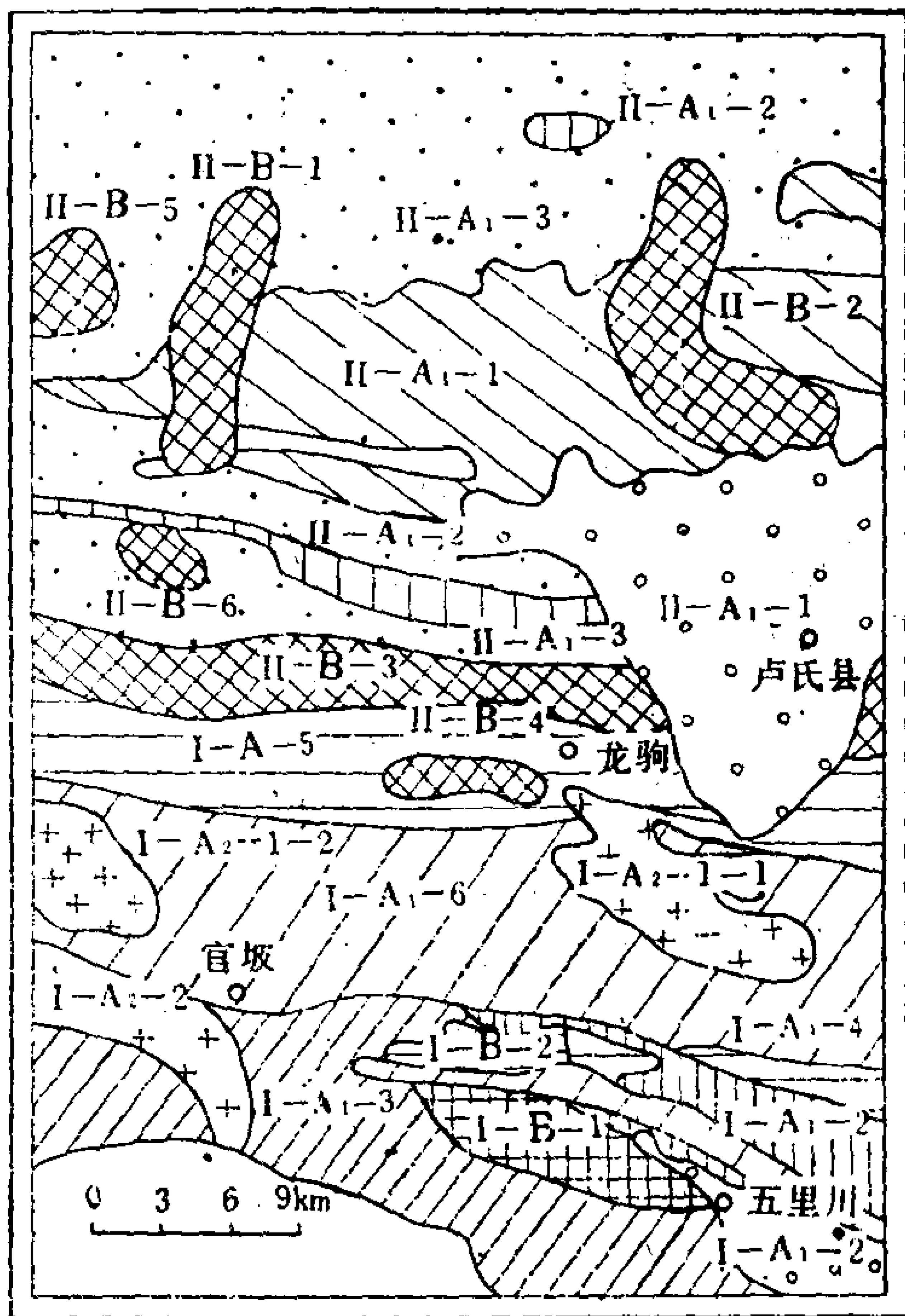


图 12.2 卢-灵地区微量元素地球化学分区图

Ⅰ南部地球化学省

同生聚积型：

Ⅰ—A_1—1第三纪红色砂砾岩As、Ba、Mn、Co、Ni，区；Ⅰ—A_1—2晚三叠世碎屑岩Pb、As、Zn、Ni、V、Sn、Cu区；Ⅰ—A_1—3早古生代变质岩系As、Co、Ni、V、Zn、Sn、W区；Ⅰ—A_1—4早古生代火山岩Cu、Pb、Ba、Mo区；Ⅰ—A_1—5晚元古代碎屑—碳酸盐沉积变质岩系Ag、Ba、Pb、Sn、As、Ni、Co、Mn区；Ⅰ—A_1—6中元古代火山—沉积变质岩系V、Cr、Ni、Co、Ti、Cu、Zn、Mn、Sn区；Ⅰ—A_2—1—1和Ⅰ—A_2—1—2燕山期花岗岩Ba、Sr、Sn、W、Mo、Ag、Pb区；Ⅰ—A_2—2加里东—海西期伟晶岩Nb、Ta、Li、B区。

后生聚积型：

Ⅰ—B—1热液叠加Sb、Hg带；Ⅰ—B—2热液叠加Cu、Pb、Zn带

Ⅱ北部地球化学省

同生聚积型：

Ⅱ—A_1—1第三纪红色砂砾岩As、Ba、Mn、Pb、Ag、Mo区；Ⅱ—A_1—2中晚元古代炭质沉积岩系Mo、Ag、V、As、Sn、Ni、Cr、Pb、Zn、Cu区；Ⅱ—A_1—3中晚元古代沉积碳酸盐岩Ag、Pb、W区；Ⅱ—A_1—4中元古代流纹—安山岩系Mo、Ag、Ba、Pb、Sn、Zn、Co、V、W区

后生聚积型

Ⅱ—B—1、Ⅱ—B—2、Ⅱ—B—3、Ⅱ—B—4、Ⅱ—B—5、Ⅱ—B—6。} 中生代热液叠加Mo、Pb、Zn、Ag、Cu、Mn、Sn、W带

等不同层次的单位名称，但它们并未得到广泛应用。因此，一般可以用地球化学区和分区（小区、亚区）来分别命名不同层次呈面式的地球化学单位；而用地球化学带和亚带来分别命名不同层次的线型或带状地球化学单位。

各类次级地球化学单位往往与一定的同生和后生地球化学作用引起的元素和元素组合富集有关。此因，在地球化学分区图上最好能标明元素同生或后生富集的性质。

图12.2为豫西卢氏—灵宝地区的地球化学分区图。在其中，首先根据地球化学特征及大地构造单元划分出南和北两个地球化学省。然后，在两个省内又划分出若干地球化学区和地球化学带。在南部地球化学省中与各类同生地球化学作用有关的地球化学区，尽管其形成地质时代不同（由中元古代到晚三叠世），均具有相对富集Cr、Ni、Co、V和Ti的共同特征。由此可见一个真实的地球化学省应该具有以下标志，即该地球化学省所特具的地球化学特征应能在很长地质时代内形成的各类地质体中反复再现。直到晚三叠世之前，本地区南、北两部分分属于不同的地质构造单元，两部分的地球化学作用及其环境是完全不同的。然而，北区卢氏盆地中和南部五里川地堑中第三纪的陆相沉积地球化学作用均引起As、Ba和Mn的富集，形成两个As、Ba、Mn地球化学区。这种情况表明，自中生代晚期开始，本地区的南、北两个部分已经具有共同的地质-地球化学发展历史。这点是同秦岭海槽在中三叠世末完全闭合，其中沉积物完全褶皱隆起为陆地的地质事实相一致。

在北部地球化学省中表示了六个后生聚集型Mo、Pb、Zn、Ag、Cu、Mn、Sn、W地球化学带（Ⅱ—B—1到Ⅱ—B—6）。它们反映了与中生代斑岩型岩浆有关的热液叠加活动的范围。其规模远远大于矿床的原生地球化学异常，因此可以作为找矿的地球化学前提。这些后生叠加地球化学带是受控制热液活动的断裂构造所制约。因而，这些带的形态和延伸方向还可反映控矿构造的特征和走向。

12.3　区域地壳的地球化学演化

区域地壳是整个地球系统的子系统，它的演化必然受地壳总体演化规律的控制。因此，研究区域地球化学演化必须以前章所述的历史地球化学的理论和观点为指导。然而，地壳和地幔的分异和演化在空间和时间上都是不均匀的，因此，各个地区地壳的演化尚有各自的独特之点。

罗诺夫（Ронов, А. Б., 1972）研究了俄罗斯地台、北美地台等大陆侵蚀区（包括基底出露的地盾和盖层覆盖地区）各时代的沉积地层的化学成分，经对比发现沉积岩石圈中主要化学组分（Al_2O_3、Na_2O、MgO、K_2O、CaO 和 $Fe_总$[❶] 含量及某些元素对（Ca/Mg 和 Fe_2O_3/FeO）比值具有随时代的规律变化（图 12.3、12.4和12.5）：

（1）Al_2O_3、Na_2O、$Fe_总$和 MgO 的含量随时间发展，总体上呈现减小的趋势，只不过有局部小的波动。如 Fe 的平均含量在早元古—中元古代这段时期反而较太古代时为高（图12.3，a）。这是由于这段时间是全球规模硅-铁条带型矿石的沉积期。

（2）K_2O的平均含量从地球存在的早期到元古代一直是升高的，并在晚元古代达到最大值，而向古生代、中生代和新生代发展表现为规律下降趋势（图 12.3，b）。北美和

---

❶ $Fe_总$指全铁（Fe_2O_3+FeO）

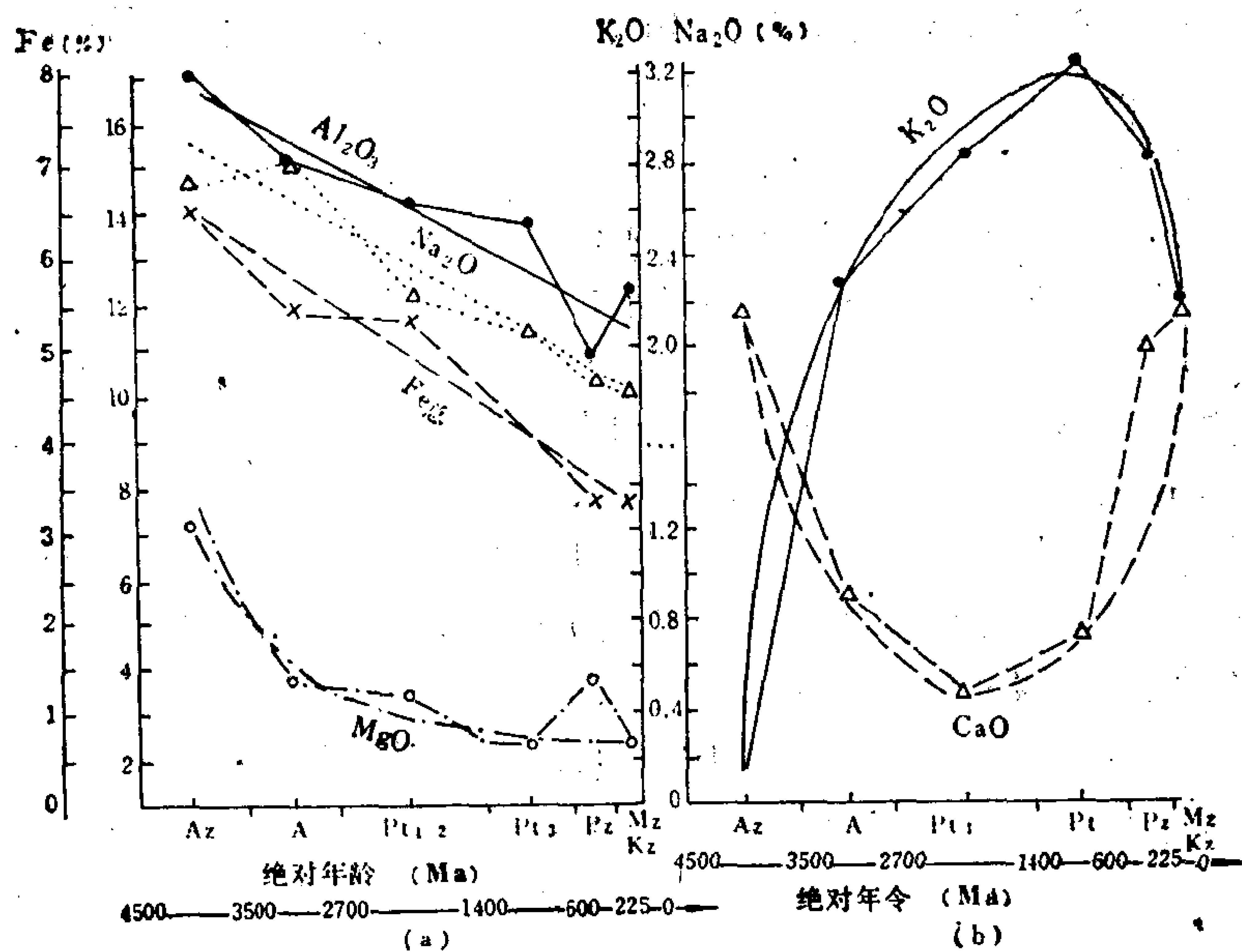


图 12.3 大陆侵蚀区一些化学组分随地质时代的演化
(据A. Б. Ронов, 1972)

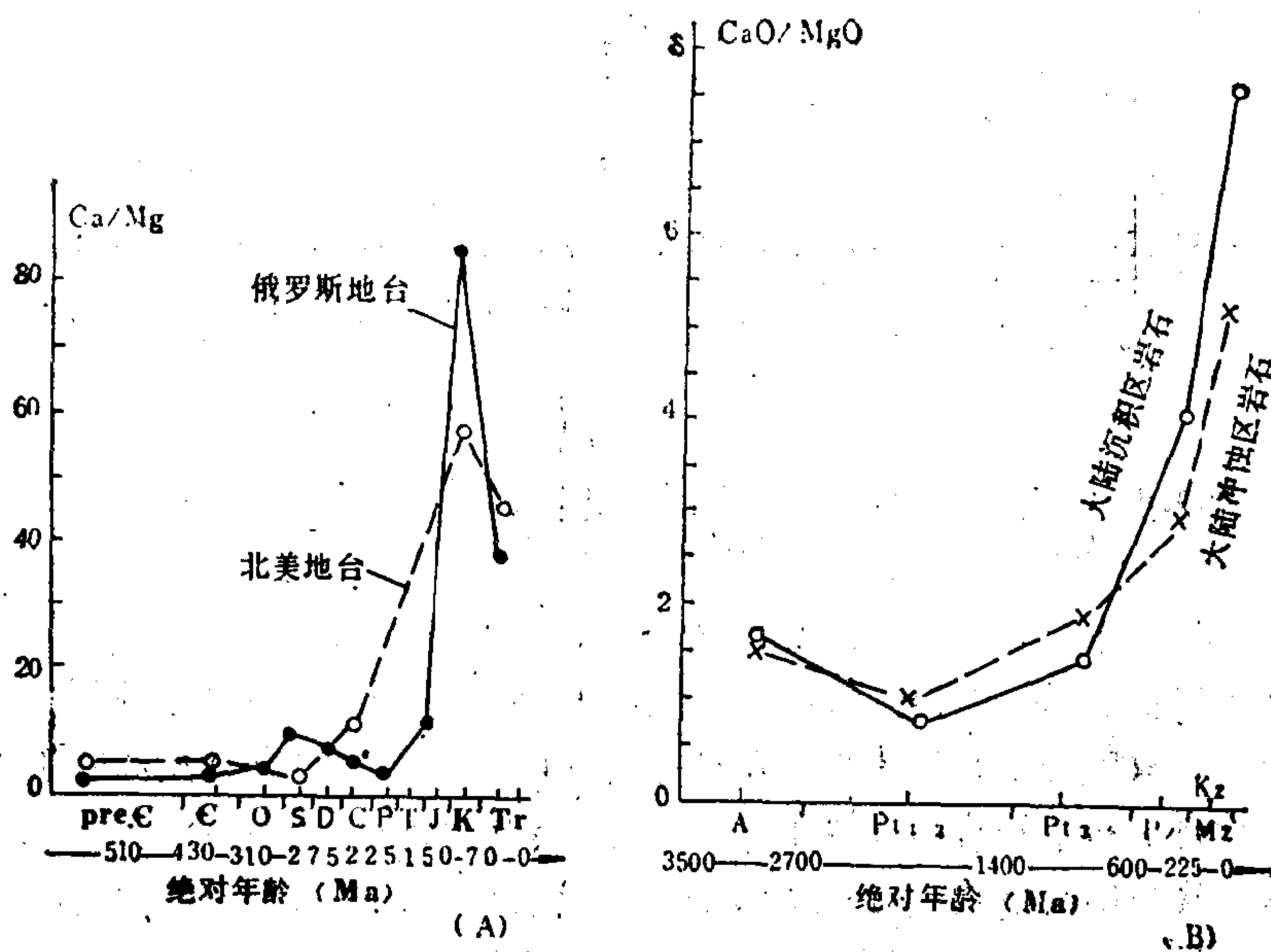


图 12.4 大陆侵蚀区和沉积区内的Ca/Mg比值随地质时代的变化
(据A. Б. Ронов, 1972)
(A) 北美地台和俄罗斯地台 (B) 大陆侵蚀区和沉积区

俄罗斯地台粘土岩中的K_2O含量也显示出相同的演化趋势。

（3）CaO的平均含量从地球早期经太古代向元古代一直呈下降趋势，在元古代早期达最低值，以后一直升高，到了中、新生代又恢复到发展初期的水平。若是以地壳早期距今约40亿年来计算，则 CaO 含量变化大约是 40×10^8a 为一周期。早元古代，即20亿年前CaO的含量最低，这同地质时期碳酸盐沉积的变化相一致。

（4）Ca/Mg比值随地史发展，呈规律增长（图 12.5（A））。此外，整个大陆侵蚀区和大陆沉积区的岩石中该比值具有完全相似的变化规律（图12.5(B)）。这表明Ca/Mg比值的演化是受全球沉积岩石圈内碳酸盐类沉积物中愈到晚期白云岩的数量减少，石灰岩的数量增加这一总规律所控制的，因此它不受局部地质环境的限制。

（5）Fe_2O_3/FeO比值随地质时代的发展而增大，即Fe^{3+}的比例不断增长(图12.5)。这是由于随地球的发展、生物圈的出现与发展，大气圈中游离氧不断增加的缘故。北美和俄罗斯地台沉积中有机炭含量和氧化态硫含量随地质时代发展而明显地增长，同样也说明它们的变化趋势是受生物圈发展和大气中游离氧含量增长这种全球性因素控制的。

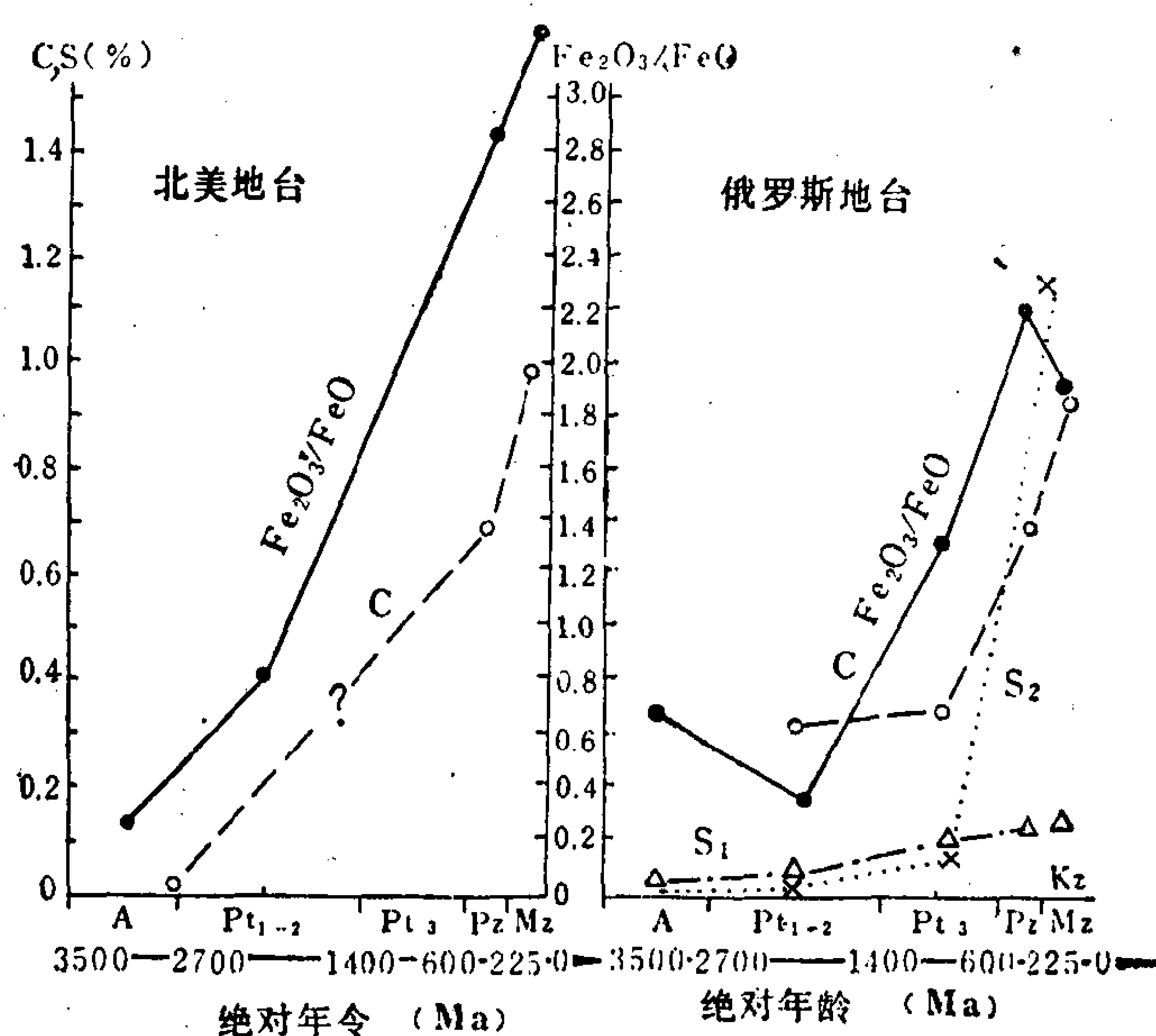


图 12.5 北美地台、俄罗斯地台基底和沉积盖层岩石中 Fe_2O_3/FeO 比值及有机炭(C)、黄铁矿硫（S_1）和硫酸盐硫（S_2）含量随地质时代的变化
（据A. Б. Ронов, 1972）

大陆侵蚀区中Na_2O平均含量随地质时代发展而有规律减少的倾向，是两类成因不同、但在发展方向上一致的过程或因素综合和相互作用的结果。第一种因素为随着前寒武纪地槽逐渐封闭和地台面积的扩大，后来的火山喷发活动亦渐趋减弱和停滞，以致带入地台沉积区中的相对富集钠的深源物质逐渐减少。第二种过程或因素是与原始前寒武纪地槽物质卷入多次重复的风化和沉积旋回有关。结果使通过多次风化和沉积作用影响的陆源物质中的钠（活动性大的元素）被清洗出去，被河水自大陆带入海洋，并在那里聚集。

大陆侵蚀区中K_2O含量从地球早期向晚元古代的增长趋势是地台基底岩石遭受花岗岩

化（K交代），后来花岗岩化岩石的被冲刷，并在地台沉积区通过长石砂岩（富K）大量形成和粘土矿物（主要为水云母）吸附富集等的综合作用的结果。而K_2O含量自晚元古代末向以后发生的下降倾向则是与下列因素有关：（1）随着基底和大部分地盾被古生代沉积物的覆盖，带入地台沉积区中的富钾陆源物质开始减少；（2）通过反复进行的风化与沉积旋回，到古生代末和中生代陆源碎屑物中砂和粘土的钾已大部被冲洗出去。这是由于钾长石首先被破坏，其次是水云母被蒙脱石（含K很少）交代的结果。

K和Na的上述含量变化规律是受地台这类大陆侵蚀区特有的条件与因素控制的。在大陆沉积区内，由于条件和因素不同，它们将具有另外的演化趋势。例如，在不同构造单元（优地槽、冒地槽、年轻地台和古老地台）K和Na在沉积岩石圈中的平均含量就有很大差异（图12.6）。华北地台南缘属于古老的大陆侵蚀区，其沉积岩石圈中Al、Na、Fe和Ca含

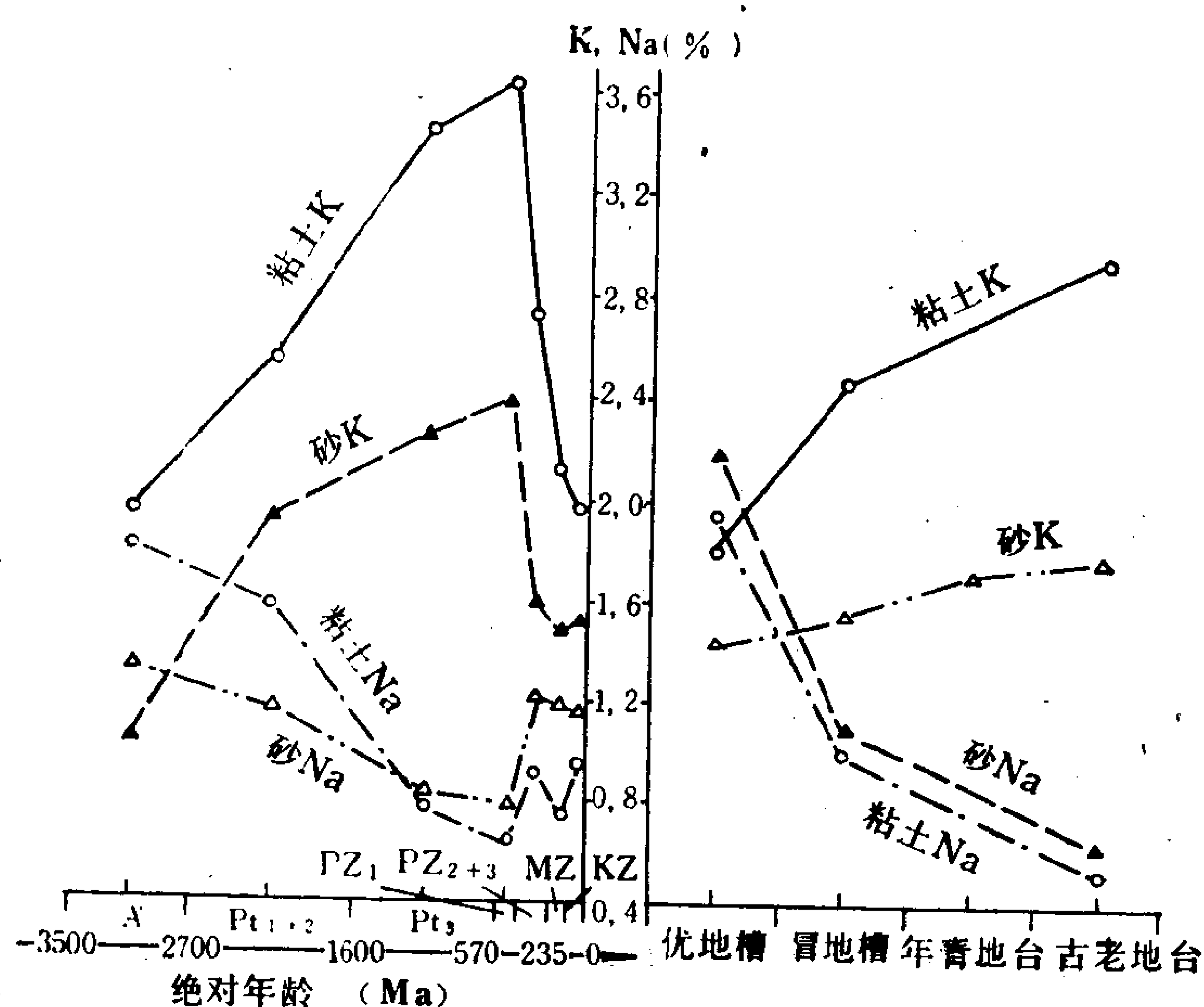


图 12.6 沉积岩石圈中K和Na平均含量随地质时代（A）和构造单元（B）的变化
（据 А. Б. Ронов, 1983）

量随地质时代的演化规律就与上述罗诺夫所总结的大陆侵蚀区各该元素含量变化趋势相一致；而秦岭褶皱系中Al、Na、Fe的平均含量则是随地质时代（从元古代沉积岩到古生代沉积岩）增长的，即与大陆侵蚀区的规律不同。粤北曲江盆地（大陆沉积区）中沉积岩的Al、Na、K、Fe、Mg和Ca平均含量随地质时代（由元古代末到第三纪）的变化趋势亦在许多方面与大陆侵蚀区的规律不同。

在一个地球化学省内，各类地质-地球化学作用之间往往存在着继承和发展的关系，这也是决定区域地壳演化的一种因素。当富集某些元素的古老岩层被晚期岩浆同化或通过部分熔融产生岩浆时，就能形成成分独特的岩浆岩。反之，通过富集某些元素的特殊岩浆岩的风化剥蚀过程，又能将这些元素聚集于该区年轻的沉积岩中。例如，粤北韶关地区震旦系和早、中古生代地层中W、Sn、Li、Be、Nb和Bi的丰度较高，后来中生代（燕山期）

花岗岩（地壳部分熔融成因）进一步富集了这些元素（均属不相容元素），并与钨、锡矿床具有成因关系（表12.1）。这些花岗岩与其围岩一道以后又成为该区中新生代沉积盆地物质来源区。因此，该盆地中的第三纪沉积物（包括部分白垩系地层）亦以相对富集上述元素为特征。然而，无论新和老地层以及花岗岩均相对贫于Cu、Zn和Mo。因此，本地区是以相对富W、Sn、Li、Be、Bi和贫Cu、Mo、Zn为特征。

表 12.1 广东韶关地区地层和燕山期花岗岩中元素的丰度

地层与花岗岩时代	元素丰度(ppm)									
	W	Sn	Li	Be	Nb	Bi	Mo	Cu	Pb	Zn
震旦系	1.1	1.0	39.2	3.0	14.4	0.51	0.6	34.0	16.2	86.7
寒武系	0.4	2.0	32.0	3.4	20.4	0.21	0.7	31.1	25.0	79.2
奥陶系	1.8	1.9	24.8	1.8	12.6	0.61	4.3	23.2	21.2	64.0
泥盆系	1.0	3.8	5.9	0.6	6.9	0.36	0.3	5.1	6.5	12.9
石炭系	0.8	4.3	5.7	0.7	6.8	0.16	0.2	6.6	5.1	13.5
二叠系	0.9	2.8	36.2	2.0	12.4	0.17	0.8	19.9	22.2	43.8
三叠系	1.0	1.8	37.7	2.2	12.0	0.17	0.6	20.8	25.2	39.1
侏罗系	1.1	1.9	23.2	2.3	14.5	0.16	0.3	18.6	32.3	64.5
第三系①	2.2	4.9	30.7	1.4	9.2	0.10	0.9	8.8	17.8	50.3
燕山期花岗岩	6.5	15.2	65.1	7.2	27.9	1.307	0.5	6.3	55.1	45.2

① 含少量白垩系地层样品

12.4 区域地质构造发展历史的地球化学分析

物质的各种形式的运动是相互联系和相互转化的，地球化学运动与地质构造（主要为机械和力学）运动也不例外。由地球化学观点看，地球上的各种构造环境，甚至同一构造环境的不同部位，就意味着地球化学作用的物质来源与物理化学条件各不相同，因此必然形成具有各自特有地球化学特征的岩石组合和矿床组合。反之，分析对比各类岩石组合和矿床组合的地球化学特征，并联系它们发展的时间顺序和空间相互关系，即可判别各种地球化学作用的地质构造环境，进而探讨区域构造发展历史。

研究中、新生代岛弧和活动大陆边缘汇聚板块边缘构造环境中的岩浆喷发和侵入活动发现，由洋壳一侧朝向大陆方向随距离洋壳俯冲消减带（毕乌夫带）或海沟的由近而远（相当时间上的由老到新），火山岩和侵入岩岩石系列的地球化学特征均发生规律的变化，并且矿床组合也有所不同（图12.7）。在火山岩系方面表现为：由拉斑玄武岩类经钙碱性火山岩类最后过渡到橄榄安粗岩或碱性岩石组合（例如，印度尼西亚和日本岛弧）。伴随岩石类型或组合的更替，岩石地球化学特征也显示出规律变化：K、Rb、Sr、Ba、Pb和其他亲石大离子(Zr、Th、U)含量以及K/Na和Th/U比值规律增长；相反，Fe、Mg、Ca、Cr、Ni等含量逐步减小（表12.2）。这种构造环境中的花岗岩类也有类似成分变化。例如，横越科迪勒拉造山带分布的许多花岗岩类的基岩，其化学成分从靠太平洋一侧向内陆发生如下规律变化：SiO_2、K_2O+Na_2O含量和K_2O/Na_2O比值逐步增长，而Fe_2O_3+FeO、CaO

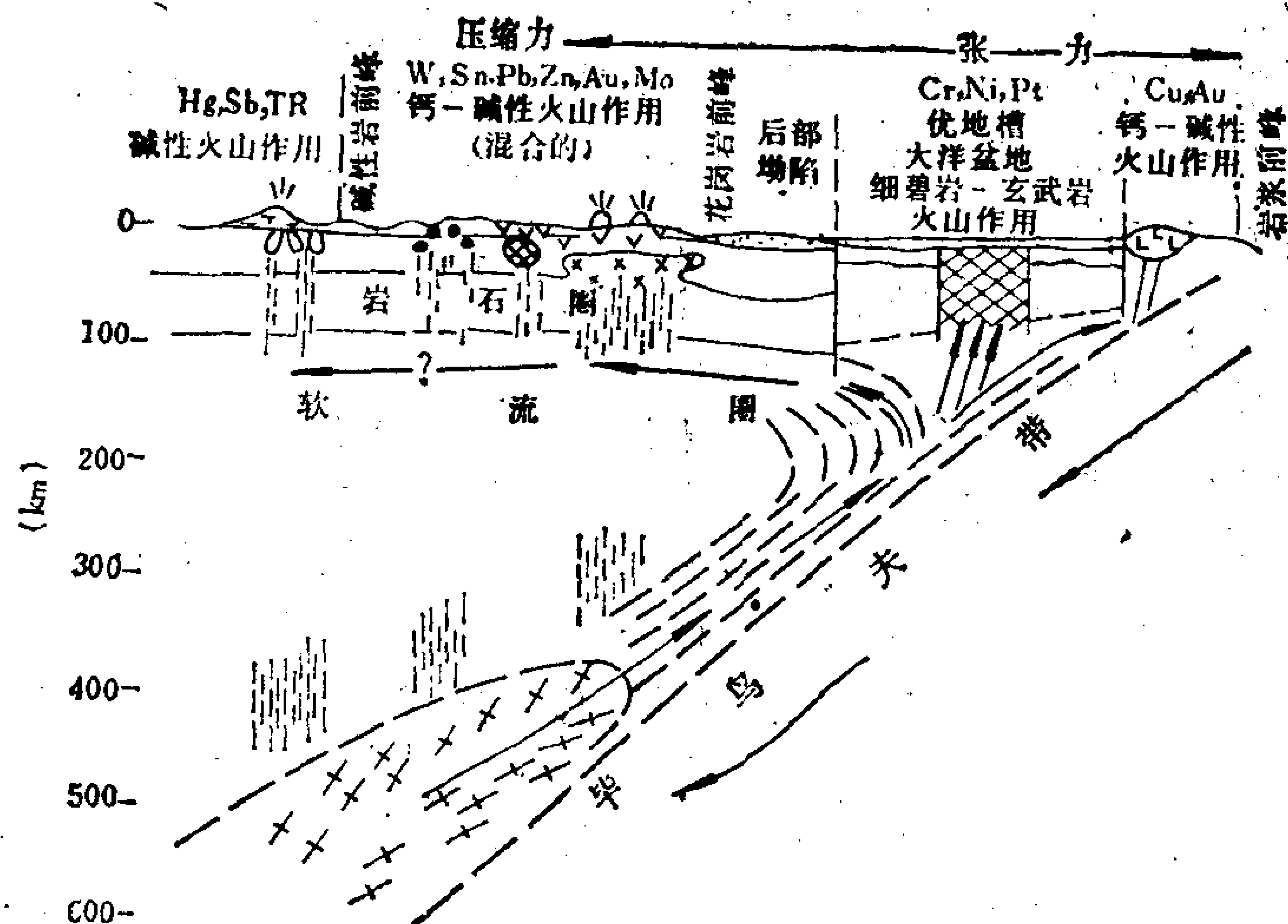


图 12.7 火山作用、侵入作用、成矿作用与板块俯冲消减带—毕乌夫带的关系

（据 Л.П. 佐年沙英，1972）

表 12.2 岛弧火山岩中微迹元素的丰度（ppm）

	岛弧拉斑玄武岩			钙碱性组合			橄榄安粗组合		
	玄武岩	安山岩	英安岩	玄武岩	安山岩	英安岩	玄武岩	安山岩	英安岩
SiO_2	52%	58%	63%	52%	58%	63%			
Rb	5.0	6.0	15	10	30	45	75	100	120
Ba	75	100	175	115	270	520	1000	850	900
Sr	200	220	90	330	385	460	700	850	850
K/Rb	1000	890	870	340	430	380	200	200	200
La	1.1	2.4	5.5	9.6	11.9	14	14	18	···
Ce	2.6	···	15	19	24	19	28	36	···
Y	···	···	23	20	21	20	···	···	···
Yb	1.4	2.4	2.7	2.7	1.9	1.4	2.1	1.2	···
La/Yb	0.8	1.0	1.9	3.5	6.2	10	6.6	15	···
Th	0.5	0.31	1.6	1.1	2.2	1.7	2	2.8	
U	0.30	0.34	0.85	0.02	0.7	0.6	1.0	1.3	
Th/U	1.6	0.9	1.88	5.9	3.2	2.7	2.0	2.1	
Ni	30	20	1	25	18	5	20	···	···
V	270	175	19	255	175	68	200	···	···
Cr	50	15	4	40	25	13	30	···	···
Zr	70	70	125	100	110	100	50	150	200
Hf	1.0	1.0	2.6	2.6	2.3	3.8	1.0	3.2	3.8

（南京大学地质系汇编，1984。）

和MgO含量倾向减小。

对于上述规律，已经提出了不同的解释。林伍德和他的同事通过高压下的部分熔融实验说明上述规律的出现与沿毕乌夫带压力向深部（水平方向为朝向内陆一侧）增大有关。他们指出，从地幔类型的固态岩石开始，经过部分熔融可以产生玄武岩熔体。压力越高，

部分熔融程度越低，熔体越富含碱性成分。同时初熔也有利于不相容微迹元素在熔体中的浓集。另外一些学者则提出大洋中脊玄武岩与海水长期接触发生海水蚀变，使海水的K、U、Rb、Sr等大量带入洋壳，当洋壳俯冲后，由于温度升高使板块发生脱水作用，将从海水中捕获的大离子亲石元素又释放到俯冲板块上面的地幔楔子中。高的水压和氧逸度使许多矿物如锆石、钛铁矿、磷灰石、石榴石、榍石等处于稳定状态，被带到地幔的更深的部位。因此转化为榴辉岩相的板块就更富Ti、Zr、Nb、Y等元素（S. S. Sun，1979；A. D. Saunders 等，1980）。洋壳最上层的沉积物（平均成分近似陆壳组成）也在地幔的高温下熔融并与板块上面的大陆地幔楔的物质混合。所有这些作用均使俯冲带地区的大陆地幔楔子成分变得十分复杂。水分的加入降低了地幔物质的熔点，形成交代热液，地幔物质中的K、Pb、U、Th 等大离子亲石元素逐渐向上迁移，形成了含有角闪石、钛-铁角闪石、云母、金云母、透辉石与磷灰石等富含这些微迹元素矿物的地幔交代脉。这种富含交代脉的辉橄岩与榴辉岩在地幔中再发生部分熔融，就形成了岛弧和大陆边缘的钙碱性岩浆系列，在靠近深海沟一侧主要形成拉斑玄武岩。由于俯冲板块中的钛被带到更深的部位，致使这些玄武岩贫钛。在俯冲带的内侧形成高铝玄武岩和碱性玄武岩。随俯冲板块愈深，地幔交代作用发育愈完全，大离子亲石元素向上迁移富集就愈强烈。因此，岛弧和大陆边缘岩浆系列中K、Rb、Cs、LREE等元素含量随板块俯冲深度增大或距离海沟愈远而增加。康迪（K. C. Condie, 1973）根据这一规律，用SiO_2含量 60%标定的 K_2O 含量来判断俯冲带的深度 (H)：$H=89.3\ (K_2O)_{60}-14.3$。尽管对于岛弧和大陆边缘钙碱系列岩浆岩（包括喷发岩和侵入岩）成分空间变化规律的阐明尚未统一，但由于俯冲带不同深度部位物理化学条件的差异，造成岩石成分空间变化的规律，确为客观事实。因此，如果一个地区的钙碱性系列岩石存在上述成分的空间变化规律，就可判定这个岩套曾形成于汇聚板块边缘环境，并与洋壳板块俯冲消减有关。

目前，对于各种构造环境中形成的中、新生代火山岩的地球化学特征均已进行了大量研究，并确定了判别火山岩构造环境的地球化学准则、标志及专门的图解。关于花岗岩类

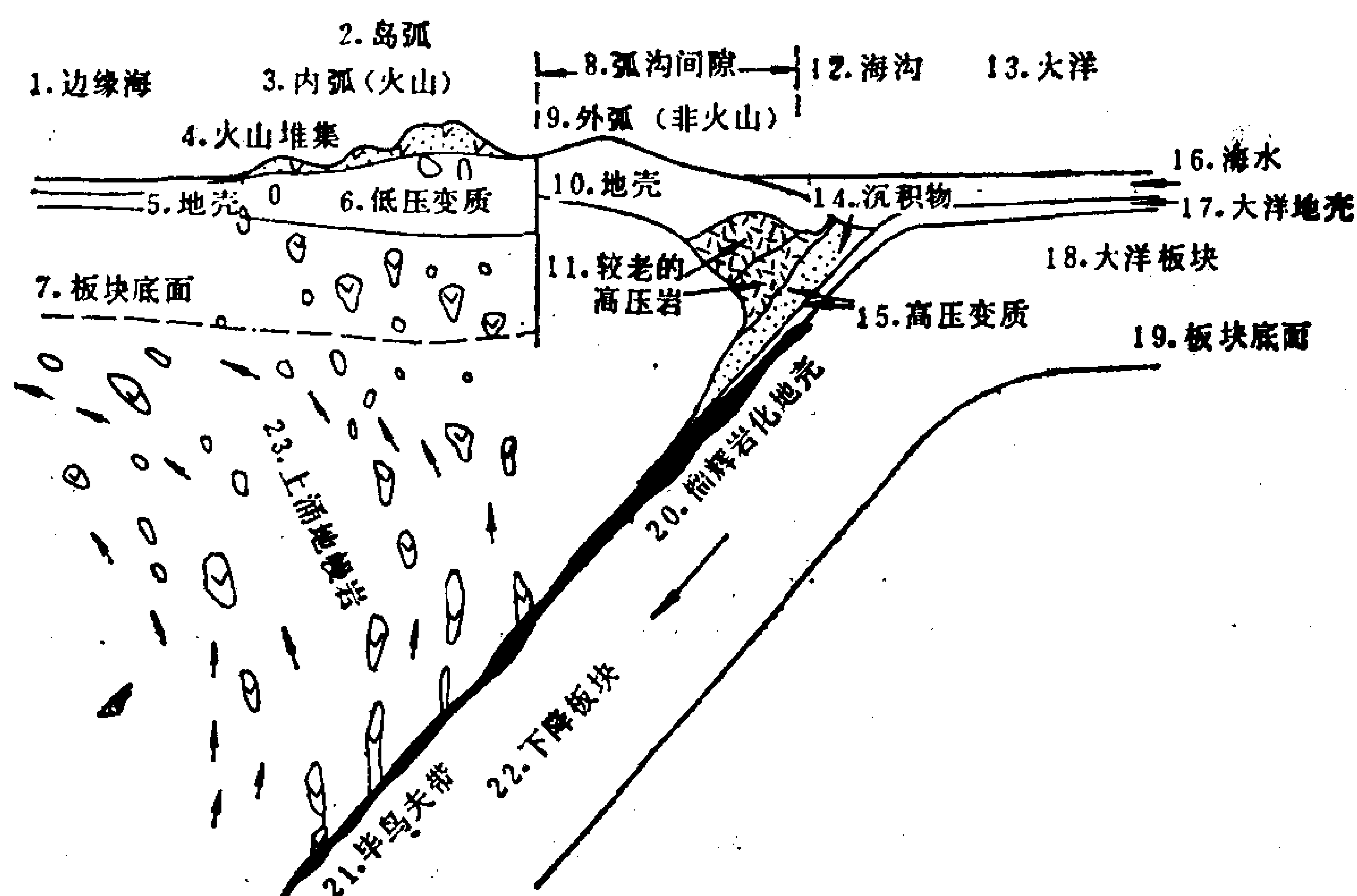


图 12.8 日本岛弧的俯冲带、震源分布、火山喷发和双变质带示意图
（据都成秋穗，1972）

形成的构造环境也建立了一些地球化学判别标志（详情参阅本章所列参考文献）。

变质岩石组合及其地球化学特征亦与构造环境有关。例如大家所熟知的，汇聚消减板块边界构造环境中的区域变质作用以形成双变质带为特征（图 12.8）。靠近大洋一侧是高压低温变质相，这是由于大洋板块在海沟内的急速下降，造成一个非常低的地热梯度和很高的俯冲压力，有利形成高压低温变质相（蓝闪石片岩）带。靠近大陆一侧洋壳俯冲至深部，由于地幔重熔，熔体上涌，使岛弧（和大陆边缘）内侧形成高的地热梯度，从而导致低压高温变质相。这种双变质带在日本岛弧和我国台湾均有出现。

离散板块边界环境（大洋中脊）中的区域变质作用具有另外的地球化学特征。这里变质玄武岩属沸石相和绿片岩相，其特征在于所有沸石相变质玄武岩均显示出 Na_2O 的大量带入。有些绿片岩相变质玄武岩表现出CaO含量显著减少和 SiO_2含量变化大的特点。大洋区的变辉长岩也具有上述变玄武岩那样的成分特点。

关于沉积岩组合及其地球化学特征与构造环境的关系，目前研究还不多。但已有的研究结果可以肯定这种相关性同样是存在的，这种研究方向是有意义的。例如，研究已经证明复理石建造中所含的杂砂岩的成分可以反映大陆边缘的构造类型：

大陆边缘类型	石英含量%	SiO_2(%)	K_2O/Na_2O
大西洋型（无板块接合带）	>65	70	≥1
安底斯型（板块聚合带）	15—65	68—74	<1
西太平洋型（走向滑动的板块结合带）	<15	58	≪1

金属矿石是具有独特成分的岩石，其中许多矿石都显示出明显规律的演化，它们的地球化学特性和地质环境从最老的太古代到最年青的显生宙地层发生带倾向性的变化。对各地质时代主要类型矿床所进行的广泛区域性对比已揭示出，与这些矿床有关的岩浆岩的性质和成分、有关的沉积岩的岩相、含矿岩石的沉积环境和矿石本身的化学成分等方面均存在着重大的差异（Hutchinson，1978、1980）。据此胡庆逊（1981）指出：这种广泛的差别必定与构造环境的重要变化有关，构造环境是影响矿床所有地质-地球化学特征的重要因素。因此，各主要类型矿床及其地质环境的变化必然能为阐明地球的构造演化提供有意义的指示。在此设想的基础上，他已初步建立起一种有关全球构造演化的模型。

近年来通过古火山岩（包括变质火山岩）、侵入岩同已知构造环境的中、新生代火山岩、侵入岩的地球化学特征的对比研究，已对古生代和前寒武纪全球构造和区域性构造的特征取得了不少新认识。现在许多人认为现代的板块构造模式至少在整个显生宙内都是适用的，并且它代表了全球构造演化的较晚阶段的构造形式。这种全球构造的模式存在的确切证据可追溯到1000Ma前，甚至有人（S.R.Taylor）推测现代这种板块运动的雏形可能起始于太古代一元古代分界时期的附近。然而，在太古代不可能发生现代式的板块运动这一点上，目前人们的意见是一致的。

上述情况表明，运用显生宙火山岩和侵入岩化学成分来指示岩浆活动的构造环境及板块构造的历史是可行的，但是将这种地球化学直接类比方法简单地应用于前寒武纪，尤其是太古代岩石则是存在争议的和可疑的。

我们的初步研究表明，将上述地球化学类比法运用于中元古代的岩石可能还是有效的。例如，我们应用里特曼—戈蒂里图解（图12.9）、Ni—FeO*/MgO图解（图12.10）及杰克斯指标判别（表12.3）等，判断分布于华北地台南部古大陆边缘的中元古代的钙-碱性系列火山岩系（熊耳群流纹—安山岩系）应为古活动大陆边缘构造环境中形成的岩套，

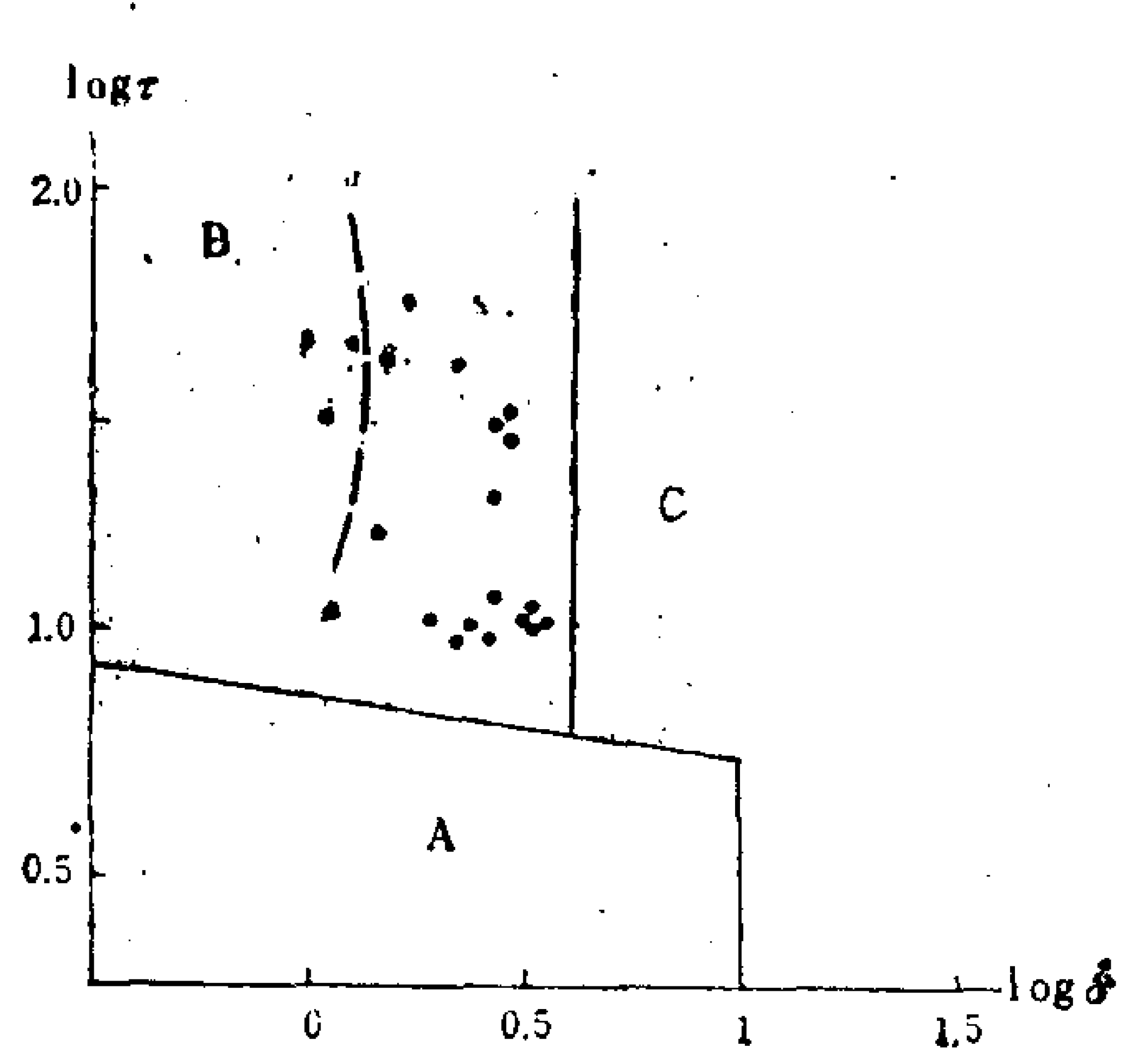


图 12.9 里特曼—戈蒂里图解

（据Rittmann, 1973）

A区—非造山带火山岩；B区—造山带火山岩；C区—A、B区派生的碱性—偏碱性火山岩；J—日本火山岩。●—熊耳群火山岩的投点

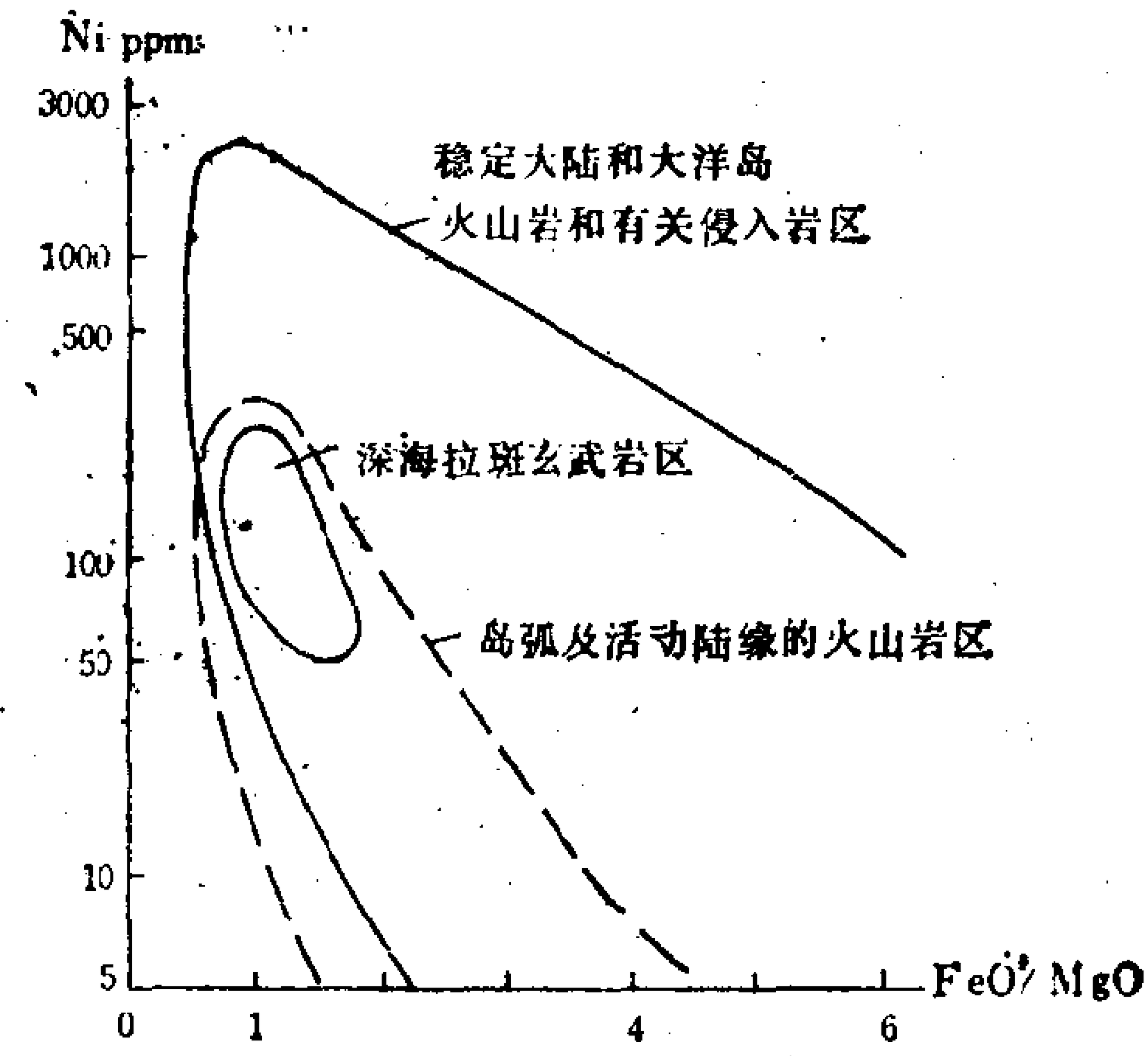


图 12.10 Ni-FeO/*MgO图解

（据都成秋穗等，1975）FeO* = FeO + 0.9Fe₂O₃

●—熊耳群火山岩的投点

表 12.3 火山岩的P.杰克斯指标对比

项目	P.杰克斯指标		熊耳群火山岩
	大陆边缘（安第斯带）	岛弧	
SiO_2范围	56—75%	50—66%	54—78%
$\frac{FeO+Fe_2O_3}{MgO}$	>0.2	<0.2	2.12—12.17
K_2O/NaO	0.6—1.1	<0.8	1.31—16.79

就基本同地质分析所得结论相符。豫西卢氏—灵宝地区分布于东秦岭钼矿带中的中生代斑岩类小岩株，无论是早期岩石（石英闪长斑岩）、中期岩石（二长花岗斑岩），还是晚期岩石（钾长花岗斑岩），从南至北均具有类似科迪勒拉造山带中花岗岩岩基的那种成分空间变化规律（中、晚期岩相因受后期热液蚀变影响，出现少数不规则现象），为本区存在着中生代俯冲消减带提供了地球化学证据（表12.4）。豫西和陕南加里东断陷带中古生代花岗岩亦具有类似化学成分的空间变化规律，证明了本区古生代板块俯冲消减带的存在。

在华北地台北缘内蒙古古生代地槽区中，分布着白乃庙群和温都尔庙群两个相邻的火山岩系。前者遭受高温低压变质作用，后者已为高压低温变质相岩石。通过对两群岩石所进行的主要元素、微量元素和稀土元素特征的分析和对比（图12.11），确定前者属古岛弧构造环境中形成的火山岩套，而后者的原岩则形成于大洋环境。这也证明古生代（加里

表 12.4　卢氏-灵宝地区中生代斑岩类岩石化学成分的空间变化

岩石名称	产出位置	样品数	SiO_2 %	Na_2O+K_2O %	CaO %	MgO %	Fe_2O_3+FeO %	K_2O/Na_2O
石英闪长斑岩	北带	3	66.57	7.47	2.40	1.18	2.30	2.05
	南带	5	56.77	6.55	5.48	3.06	8.98	0.91
二长花岗斑岩	北带	14	67.09	7.35	1.15	0.75	2.88	5.04
	南带	11	65.76	8.01	2.47	1.36	6.39	1.31
钾长花岗斑岩	北带	5	69.73	8.94	0.41	0.37	3.37	18.87
	南带	21	73.79	8.48	0.56	0.27	2.35	5.84
三类岩石平均	北带	22	67.62	7.73	1.15	0.72	2.91	4.51
	南带	37	69.10	8.08	1.79	0.97	4.45	2.51

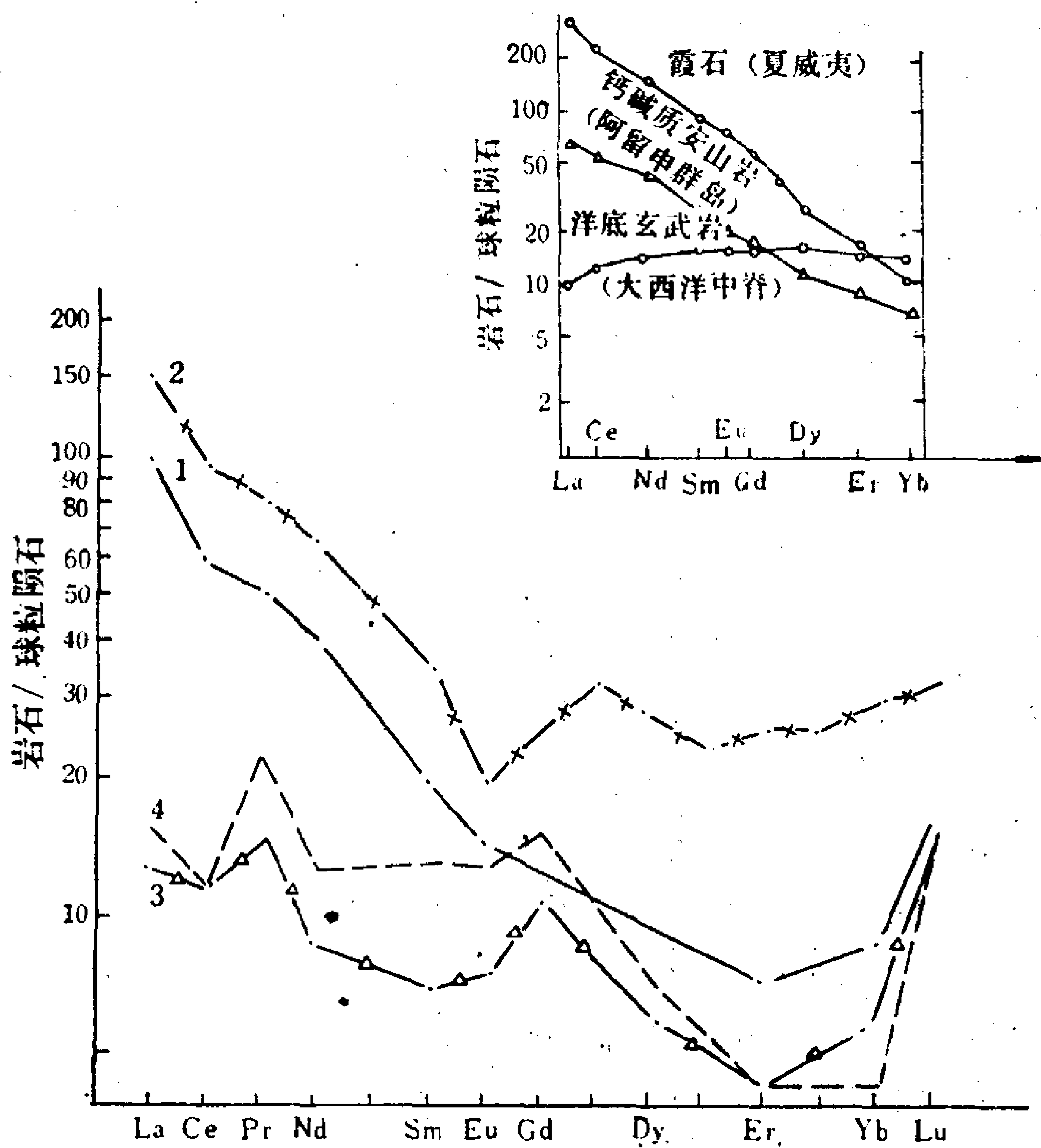


图 12.11　内蒙白乃庙、温都尔庙地区的火山岩球粒陨石标准化REE模式

1—白乃庙变安山玄武岩；2—白乃庙变英安流纹岩；3—温都尔庙斑状细碧岩；4—温都尔庙枕状细碧岩

东期，460Ma期前）存在着板块俯冲机制。

同位素地球化学在研究区域构造环境和发展历史方面，亦起着重要作用。除了它能为各类地质事件确定年代外，锶、铷，铅和Be^{10}同位素已为岛弧火山岩系由洋壳物质（包括玄武岩和沉积物）派生或再循环产生提供了有力的证据。放射性成因Sr、Pb和Nd同位素资料已证明，大陆的增生过程贯串整个地质时期。其中上地幔的不可逆分异作用超过了较老硅铝壳的再循环和改造的作用。在各种放射性成因的同位素中，铀成因的铅具有特别多的用途，它们的数据能用来识别和表征地幔派生的原始硅铝物质，被改造或被部分熔融的较老硅铝物质、地球化学上被活化的较老硅铝壳，或者深部的古硅铝质基底。

12.5 区域成矿的地球化学研究

成矿问题的关键涉及到成矿物质来源，成矿元素的浓集作用和搬运机制及有利成矿的地球化学障。区域性的金属成矿省和带一般可以通过几种途径形成。要形成矿石，必须有一种或多种富集过程将金属从相当大体积的源区岩石中萃取出来，并将它们聚集在一个小体积的矿体中。因此，矿石的形成既可能通过一种普通的地质—地球化学过程对一种非常富含成矿元素的源区发生作用经上述过程而实现，又可能通过非常有效的浓集成矿过程作用于一种普通源区而促成，或者为上述这两种情况共同作用的结果。按照这种设想，一个金属成矿省（或带）既可为比正常地壳富集某些金属元素的地球化学省（或带）；又可为物理化学环境有利于金属元素浓集成矿或者存在特殊有效浓集金属的地质—地球化学过程（例如，基性—超基性岩浆的分异和离熔，与斑岩有关的岩浆-热液活动）的区域。通过前一种途径形成的区域成矿省实际就是地球化学省的另一种表现。因此，地球化学省的存在即为找矿前提。然而，通过后一种途径形成的区域成矿省（或带）则常与一定的地质构造和地球化学作用有关，而不受地壳地球化学省限制。但这并不排除它们受区域深部成矿物质源区化学成分和物理化学条件的控制。

在进行区域成矿分析时，以下几种观点和认识是值得注意的：

1. “区域地球化学法则”苏尔盖伊（B. T. Cypraй, 1976）从区域地球化学研究入手，发现苏联许多地区（或不同构造单元）均存在如下共同规律，即稳定的基底和地块（剥蚀带出区）中特征的金属元素，在风化剥蚀过程中常常被带到毗邻的沉积区，在那里通过沉积聚集形成为含矿的或者潜在含矿的建造（矿源层）。然后这些潜在的含矿建造通过变质、部分熔融（形成岩浆）、热液作用以及风化-沉积再循环过程等，形成这些特征元素的各种内生和外生矿床，构成特殊的成矿省或带。

例如，苏联天山地区存在着两个主要的含矿和潜在的含矿建造。其一为泥盆—石炭纪（D_2-C_1）的富多金属碳酸盐建造；其中产有中天山的所有的Pb、Zn和伴生组分（Fe、Cu、Ag、Sb、Hg、As等）的各种类型矿床和矿点，构成了中天山特有的金属成矿带。研究发现，这个建造则是由毗邻的加里东构造带古老岩石中带出的物质所形成。这点已由沉积区与剥蚀区岩石Pb同位素组成的相似所证明。另一个为中古生代（$D_2-C_2\pm S_2$）岩性地层学上与前一建造类似的富Sb、Hg的碳酸盐建造，它控制了南天山的所有Sb-Hg矿床和矿点，形成了南天山Sb-Hg成矿带。该沉积建造的物质主要是由南天山边缘上分布的塔里姆、苏里捷列克（中部吉萨尔）稳定地块（相对富集这些元素）提供的。

苏尔盖尹将上述规律概括为“沉积区在成矿专属性上继承剥蚀区的特征”，并称之为“区域地球化学法则”。

我国秦岭地槽处于华北地台与扬子地台之间，其中的沉积物由两侧古陆提供，而这两个大陆剥蚀区均有富金的岩层（据朱奉三等统计华北地台基底岩层太华群变质杂岩的金含量为36—46ppb）。近年来在秦岭分水岭南、北不断发现多种类型的金矿床（包括砂金），可能就是上述区域地球化学法则的体现。

2．许多金属元素内生成矿需要沉积作用预先富集的观点　这个观点是苏联地球化学家屠加林诺夫（А. И. Тугаринов, 1972）提出的。他以历史地球化学观点为指导，对比研究各时代沉积地层与矿床的地球化学资料，发现各种金属内生矿床在地壳中出现之前，总是存在某些沉积岩富集这些金属元素或者直接存在这些元素的沉积型矿床。例如，早前寒武纪基性火山-沉积岩富金，而金的内生矿床在地壳中出现最早；25×10^8a前有富铀的沉积砂、砾岩，5×10^8a前才有铀的内生矿床的形成；20×10^8a前出现富有机质和铅的白云岩，$18—15\times10^8$a前开始形成内生类型的铅矿床等等。鉴于这些事实，同时考虑到沉积作用是一种强烈而有效的浓集微量金属元素的过程，屠加林诺夫才提出这样的认识：金属内生矿床的形成，在多数情况下同该金属元素通过沉积过程在某些潜在含矿层位中的预先富集有关，这些潜在含矿层位在后来的区域变质作用、交代作用或岩浆活动的影响下，通过渗透于这些地层中的溶液，使分散态的金属活化，进一步浓集和成矿。

前面提到的，我国华南晚元古代到早、中古生代地层比较富集W、Sn、Li、Be、Nb和Bi等，然后通过部分熔融产生了中生代的花岗岩岩浆，最终导致这些元素内生矿床的形成。这也体现了这些元素在前面具有沉积富集的准备阶段，然后再通过内生作用进一步浓集成矿。

3．区域上地幔地球化学特征也是控制区域成矿的因素　一个地区的成矿作用不仅与该区地壳内的物质重分配和再循环有关，而且还受幔-壳物质交换的控制（主要表现为幔源岩浆的上侵和洋壳俯冲消减诱导的岩浆活动）。现在已发现地幔在轻稀土和其它亲石大离子元素方面是不均一的。对于一般金属成矿元素在地幔中的分布情况，目前还了解极少。然而，不同地区同类深源岩浆却伴随着不同的矿种，例如，长江中、下游的斑岩型矿床基本以铜为主，而东秦岭的斑岩型矿床基本以钼为主。这种区域之间成矿的差异必然与各区深部岩浆源区物质成分不同或物理化学条件相异有关。

柯卡尔克（Л. Н. Когарко, 1984）研究科拉半岛、西伯利亚、东非脊和南大西洋诸岛碱性岩浆活动带壳下地幔的成分（根据弱分异玄武岩的成分计算得出），发现这些出现高碱性岩浆活动地带、其下伏的上地幔均是强烈富集稀有亲石大离子和轻稀土元素的异常地幔，即富集型上地幔。

塔乌松（Л. В. Таусон, 1978）在研究苏联远东地区成矿作用的分带时，就将上地幔地球化学的不均一性与区域成矿分带联系起来。

我们研究东秦岭钼矿带的成因时，通过多种途径证明主要成矿元素不可能由该区上地壳（Mo的丰度为1.8ppm仅略高于地壳丰度）提供，而应随形成斑岩的岩浆自深部（下地壳、上地幔或俯冲古洋壳）带来。考虑到基性岩浆为公认地幔来源，而钙-碱性安山岩系又常归结为俯冲洋壳对上覆地幔楔作用和部分熔融形成岩浆的产物，因此，设想区域内的这些岩石的化学成分（表12.5）应能粗略反映本区上地幔或古洋壳的化学特征。由表列数

表12.5　东秦岭基性岩和中性岩中Mo、Cu、Pb、Zn的丰度

岩石名称	原岩名称	所属地层和岩体	同位素年龄（百万年）	元素平均含量（ppm）			
				Mo	Cu	Pb	Zn
斜长角闪岩	玄武岩	太华群(24)①	2500	5.23②	34	6	80
安山岩	安山岩	熊耳群上组（40）	1320	6.72	14	35	105
		熊耳群中组（34）	1108—1404	4.59	14	39	127
斜长角闪岩	拉斑玄武岩	宽坪群（11）		9.29	43	20	205
辉长岩	辉长岩	侵入上栾川群(33)	734	2.50	4	7	98
辉绿岩	辉绿岩	侵入太华群（33）		8.15	24	20	236
闪长岩	闪长岩	西沟岩体（21）	510	4.54	22	33	274
斜长角闪岩	拉斑玄武岩	雁岭沟群（81）	<500	3.37	59	13	110

①括号中数字为样品数，②44个样品的平均值

据可以看出，本区所有基性喷发岩和侵入岩及安山岩，尽管形成时代不同（由太古代到古生代），均具有富钼，贫铜和铅，锌略有富集的特征。虽然形成这些岩石的岩浆均通过一定程度的部分熔融和结晶分异（甚至受到地壳的一定污染），其成分不能与源区岩石等同，但它们至少能粗略地说明本区上地幔或古洋壳可能具有富钼、贫铜特征或者源区的物理化学条件有利于钼和不利于铜向形成岩浆中富集（后一种可能性很小）。东秦岭钼矿带中形成了特大型的钼矿，但却很少有铜的大量聚集。这种情况也正好同所推断的深部源区的地球化学特征相符合。因此，可以认为钼矿带的成矿专属性是由本区上地幔或古洋壳的特殊性所决定的（张本仁等，1986）。

4．区域地球化学的图件　在一定区域空间范围内进行各种等级地球化学单位的划分，谓之地球化学区划。在预测和找寻矿产资源、进行区域医学地球化学评价、部署环境保护工作以及改善农业、林业和畜牧业等方面，地球化学区划具有极重要的意义。地球化学区划常常在地球化学制图的基础上进行。

截至目前，最大量的区域地球化学图件是在地球化学找矿过程中完成的。近二十年来以预测某些个别矿种为目的的地球化学制图工作已在某些国家广泛开展起来。区域性地球化学图的类型很多，诸如：水系沉积物地球化学图、土壤地球化学图、基岩地球化学图、生物地球化学图、水文地球化学图、气体地球化学图、景观地球化学图、地球化学分区图等等。

按照图件中表达的地球化学对象和内容，地球化学图件分为三种基本类型：元素及元素组合地球化学图、地球化学体系图和地球化学作用图。每一种类型的图，均可采用不同的比例尺，由全球、区域到局部地段均可编制。

第一种类型的图可以举俄罗斯地台下卡赞斯基（нижнеказанский）碳酸盐沉积区，镁分配的基岩地球化学图（图12.12）为例。该图能说明如下基本规律：岩石中的镁含量随远离乌拉尔山脊而增长。在卡赞斯基海的东部，海水受由乌拉尔流出的河水影响，在那里的近岸带基本上沉积石灰岩。在海的西部无淡水的补给，海水在干旱气候条件下强烈蒸发，并沉积白云岩。除了岩石中元素含量的等值线外，在这种类型的图上表示出各种元素

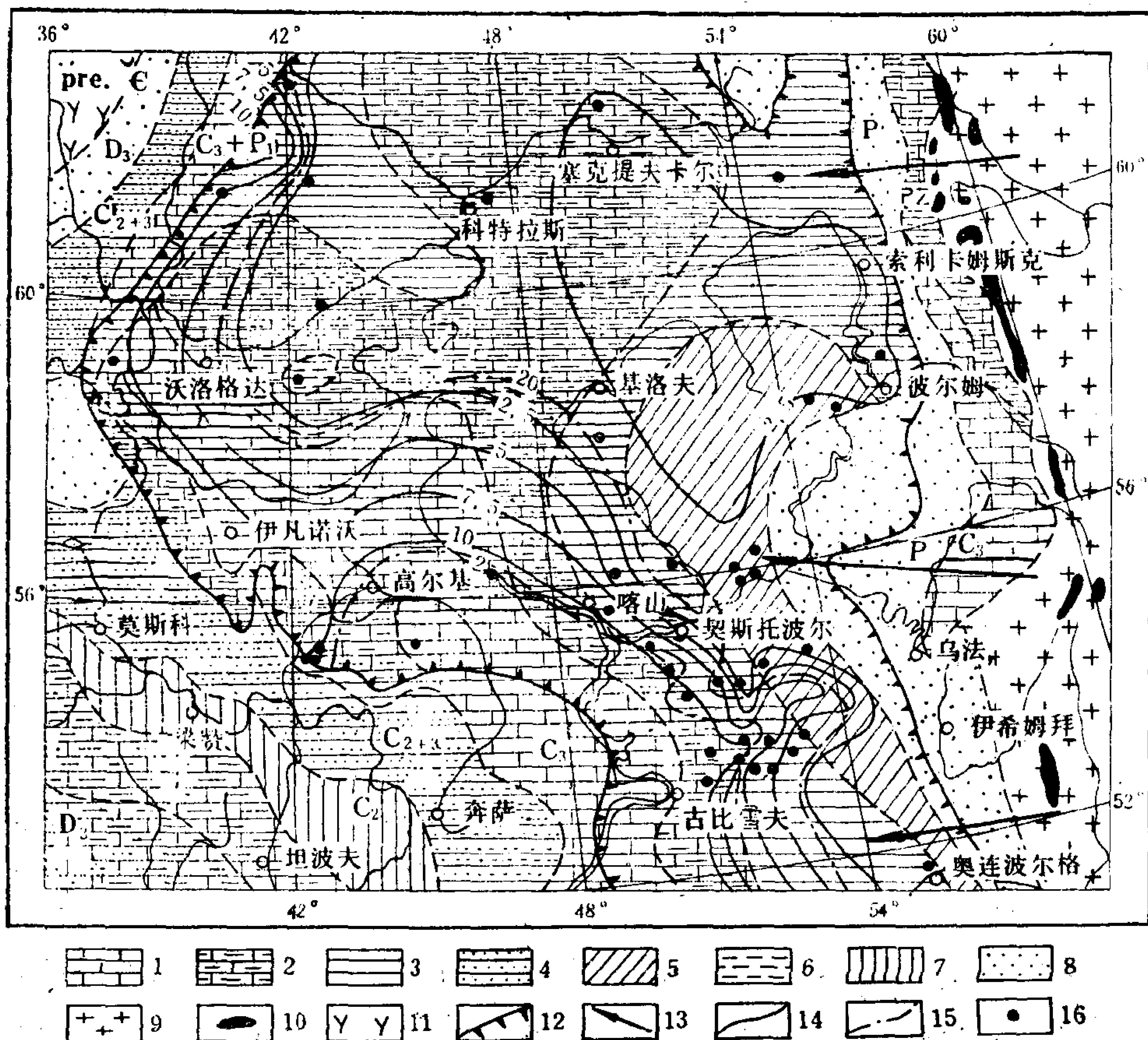


图 12.12 俄罗斯地台下卡赞斯基碳酸盐沉积区镁分配的地球化学图

(据A. Б. Ронов)

1—石灰岩和白云岩；2—石灰岩和白云岩，夹少量碎屑岩层；3—海相石灰岩和碎屑岩互层；4—石灰岩夹红色碎屑层；5—海陆交互相（红色）碎屑层，夹少量石灰岩层；6—页岩夹少量砂岩层；7—砂岩和页岩；8—陆相（红色）碎屑岩；9—乌拉尔古生代和前寒武纪花岗岩、绿岩、变质岩和沉积岩；10—古生代基性和超基性侵入体；11—波罗的地盾的前寒武纪岩石；12—海岸线；13—河流和碎屑物质搬运的可能方向；14—碳酸盐中镁的等值线（%）；15—Ca/Mg比等值线；16—化学分析的样品点

对（Ca/Mg、Ca/Sr，Fe^{3+}/Al，Ni/Co等）比值的等值线，可能获得很有价值的信息。

近年苏联广泛开展了中等比例尺（1:200,000到1:50,000）地质—地球化学预测图的编制工作。这种图的任务是将研究区按地球化学专属性划分为许多地球化学单位（地段）。为达到这种目的，需进行面积性基岩地球化学测量。

第二类地球化学图表示出各种地球化学体系的位置。这可通过将这些体系直接标在图上或者采用各种图例符号来完成，以达到能反映各体系的地球化学特征及分布。景观地球化学图就是这种类型的图件。在这类图上表示出具有特定地球化学指标和准则的景观区的位置。许多水文地球化学图、水化学图等也属于这种类型的图件。

在第三类地球化学图上，表示出各种具体地球化学作用（或过程）的位置。这类图的实质和编制方法部分地与第二类近似。例如，反映土壤盐、碱化区、不同酸度土壤分布区、热液作用叠加区、风化作用淋滤区等的地球化学图件均属这种类型。

总之，地球化学图件类型繁多，必须依据任务和目的灵活地选择编图类型和方法，并

尽可能地创造出更能说明问题的图件。

主要参考文献

〔12.1〕 高长林、王振元，1985，内蒙白乃庙古岛弧火山岩的地球化学特征。刊于张本仁主编《勘查地球物理勘查地球化学文集》第二集，355—367页。

〔12.2〕 中国科学院贵阳地球化学研究所著，1979，《华南花岗岩类的地球化学》，科学出版社。

〔12.3〕 都成秋穗、紫藤文子，1976，火山岩中镍的属性（译文），《国外地质》，1978年第7期，科学技术文献出版社。

〔12.4〕 波德列乌夫（Н. Л. Подреуов），大洋和早期地槽玄武岩的岩石化学特征（译文），《国外地质》，1979年，第3期，科学技术出版社

〔12.5〕 盖夏（M. O. Garcia），鉴别古火山弧的标志（译文），《国外地质》，科学技术出版社。

〔12.6〕 於崇文，1986，粤北一六地区区域地球化学研究，地质出版社。

〔12.7〕 於崇文等，1986，南岭地区地球化学研究，地质出版社。

〔12.8〕 张本仁等，1984，豫西卢氏-灵宝地区区域地球化学初步研究。刊于国际交流地质学术论文集(为二十七届国际地质学大会撰写)，181—194页，地质出版社。

〔12.9〕 张本仁等，1986，豫西卢氏-灵宝地区区域地球化学研究，地质出版社。

〔12.10〕 Akiho Miyashiro, 1972, Metamorphism and related magmatism in plate tectonics. American Journal of Science, Vol. 272.

〔12.11〕 Alligre, C. J. and Othman, D. B., 1980, Nd-Sr isotopic relationship in granitoid rocks and continental crust developments: a chemical approach to orogenesis. Nature, 286, 335.

〔12.12〕 Cameron, E. M. and Durham, C. C., 1973. Geochemical studies on the eastern part of the Slave Province, 1973. Geol. Survey Can. Paper 74-27. 20 pp.

〔12.13〕 Condie, K. C., 1976, Plate tectonics and crustal evolution. Pergamon Press, N. Y. 228 pp.

〔12.14〕 Doe, B. R. and Zartman, R. E., 1979, Plumbotectonics, the Phanerozoic. In: Barnes, H. L. (Editor). Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd edition, pp. 22-70.

〔12.15〕 Gill, J. B., 1981, Orogenic andesites and plate tectonics. Springer-Verlag.

〔12.16〕 Hutchinson, R. W., 1981, Metallogenic evolution and Precambrian Plate tectonics. In: Kröner A. (Editor). Precambrian Plate Tectonics. Elsevier Scientific Publishing Company.

〔12.17〕 Miyashiro, A., 1975, Volcanic rock series and tectonics setting. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 3.251-270.

〔12.18〕 Moorbath, S. and Taylor, P. N., 1981, Isotopic evidence for cotinental growth in the Precambrian. In: Kröner, A. (Editor). Precambrian Plate Tectonice. Elsevier Scientific Publishing Company.

〔12.19〕 Pearce, J.A. et al., 1977, Identification of ore-deposition environment from trace element geochemistry of associated igneous host rocks. In: Volcanic Processess in Ore Genesis. The Institution of Mining and Metallurgy, pp. 14—25.

〔12.20〕 Pearce, J. A. et al., 1979, Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nd variations in volcanic rocks. Contrib. Mineral. Petrol., 69:33-47.

〔12.21〕 Pearce, J. A. et al., 1985, Trace element discrimination diagrams for the interpretation of granite rocks. J. Petrol., 25:956-983.

〔12.22〕 Rittmann, A., 1973, Stable mineral assemblages of igneous rocks, a method of calculations.

〔12.23〕 Rose, A. W., Hawkes, H. E. and Webb, J. S., Geochemistry in Mineral Exploration, 2nd Edition. Academic Press, 1979,

〔12.24〕 Saunder, A. D., et al., 1980, Earth Planet. Sci. Lett., Vol 46, pp. 344—360.

〔12.25〕 Sun, S. S., et al., 1979, Earth Planet. Scilett., Vol 44, pp. 119—138.

〔12.26〕 Tugarinov, A. I., 1972, On the evolution of ore formational in the history of the Earth. International geological congress, twenty-fourth session, section 10, Geochemistry, pp. 264—269.

[12.27] Актанов, М. Т. (Отв. Редактор), 1976, Региональная геохимия Тянь-шаня. Фрунзе.

[12.28] Беус, А. А., Григорян, С. В., 1975, Геохцмические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. М.

[12.29] Добрецов, Н. Л., 1931, Глобальные петрологические процессы. Москва «Недра».

[12.30] Иванов, В. В., Мейтув, Г. М., 1972, Геолого-геохимические исследованиц рудных провинций. М.

[12.31] Перельман, А. П., 1979, Геохимия. М. «высшая школа».

[12.32] Ронов, А. Б., 1972. Эволюция состов пород и геохимичесних процессов в осадочной оболочике земли, Геохимия, №2.

[12.33] Ронов, А. Б., 1983, Химический состав осадочных пород важнейщих структурных зон континентов и пути его зволюций. В; Мигдисов,А. А. (редактор),Геохимия платформенных и геосинклинальных осадочных пород и руд. Москва., «Наука»,

[12.34] Смыслов, А. А., и Т. Д., 1979, Приципы и методика геохимическцх исследований при ипрогиозировании и поисках рудных месторождений. Ленинград, «Недра» Леннигрдское отделение.

[12.35] Ферсман, А. Е., 1922, Геохимия России. Пг.

[12.36] Ферсман, А. Е., 1931, Геохимические проблемы Союза. Очерк первой. Основные черты геохимии Союза.

[12.37] Юдович, Я. С., 1981, Региональная геохимия осадочных толщ. Ленинград, «Наука»., Ленинградское отделение.

附　录　I

1．本书所使用各物理量的代号和缩写

代号	名称
A	核素质量数
Å	埃（10^{-8}cm）
a	年
a	活度
a_0	地球原始铅同位素比值（$^{206}Pb/^{204}Pb$）
ani	阴离子
AO	原子轨道
amorph	胶体态
aq	水溶液相
atm	大气压
b	巴
b_0	地球原始铅同位素比值（$^{207}Pb/^{204}Pb$）
BABI	玄武质无球粒陨石锶同位素初始值
c	浓度
c_0	地球原始铅同位素比值（$^{208}Pb/^{204}Pb$）
Cal	卡
CDT	硫同位素凯缬陨石陨硫铁标准
CFSE	晶体场稳定能
CN	配位数
Col	胶态
Cp	等压热容
cry	结晶相
D	总分配系数
D*	放射衰变子同位素
d	比重，密度
d	d亚层电子
$d\varepsilon$	轴向d轨道
$d\gamma$	瓣形d轨道
D或Ds	扩散系数
d	天(日)
E	氧化-还原电位
E	电离势
E*	活化能，活化态
e或e^-	电子
Eb	核结合能
eg	瓣形d轨道
Eh	环境氧化-还原电位
eV	电子伏特
F	岩浆固结度
F	（相律）自由度
$\mathscr{F}$	法拉弟常数
f	逸度
fl	流体相
G	吉布斯自由能
g或g	克
g	气相
Ga	吉年，十亿年
gl	玻璃质
H	焓
HREE	重稀土元素
hs	高自旋态
I	溶液离子强度
i	离子键成分
i或i	指定的某组分或变量
ion	离子
J	焦尔
j	其它组分或变量
K	热力学温度，开尔文度
K	化学反应平衡常数
K	（相律）组分数
K_D	分配系数
Kh	亨利定律常数
Kin	络合物不稳常数
Ko	富集系数
Ksp	活度积
Kw	水的电离常数
k	反应透率系数
L或l	升
l或L	液相
LREE	轻稀土元素
ls	低自旋态
m	米
Ma	兆年，百万年
Me,M	金属元素或离子
mel	熔融相
mol	摩尔
MO	分子轨道
MREE	中稀土元素
m	物质的质量
N	核素中子数
N	放射衰变原子数
n	中子
n	摩尔数
org	有机质
OSPE	八面体择位能
P或P^+	质子
p	p亚层电子
p	压力，分压
Pa	帕
PDB	氧碳同位素美洲箭石标准
pH	氢离子浓度负对数值
pK	平衡常数负对数值
ppb	十亿分之一
ppm	百万分之一
Q	热量
q	迁移物质的量
R	气体常数
R	同位素相对丰度比值
r	离子半径
r	（下标）指反应
r	相关系数
REE	稀土元素
r_{av}	平均离子半径
r_{orb}	轨道半径
Rr	反应速率
S	熵
s	秒
s	（下标）固相
s	s亚层电子

SMOW 氢氧同位素平均大洋海水标准

sol 溶液，溶解态

t 吨

T 热力学温度

t 摄氏温度

t 时间，年龄

T_0 地球年龄

t_{2g} 轴向d轨道

tot 全量，总体

Tr 微量元素

U 能量，内能

V 体积

V 伏特

v 蒸气相

W 功

Wi 每种矿物或组分在集合体中所占%

X 电负性

x 变量，自变量

Y 晶体生长速率

Z 核素质子数

Z 原子序数，电荷数

α 同位素分馏系数

α α射线，及其质点

β或β^- β射线，及其质点

γ γ射线及质点

γ 活度或逸度系数

Δ 变差，增量

δ 同位素比值对标准样的差值

λ 放射性衰变常数

λ 微量元素对数分配系数

μ 化学位

μ $^{238}U/^{204}Pb$比值

ν 反应计量系数

ξ 反应或过程进展度

Π 连乘号

π 离子电位

π^b、π^* 成键及反键分子轨道

Σ 垒加，总和

σ 均方差

σ^b、σ^* 成键及反键分子轨道

τ 衰变反应半衰期

υ $^{235}U/^{204}Pb$比值

Φ 普通铅法等时线斜率

Φ （相律）相数

ϕ 孔隙度

ω 沉积速率

ω $^{232}Th/^{204}Pb$比值

2. 矿物简化符号表

Ab 钠长石

Act 阳起石

Al-Sil Al-硅酸盐

Alm 铁铝榴石

An 钙长石

nd 红柱石

n 羟铁云母

lc 方沸石

ndl 钙铁榴石

Ap 磷灰石

Au 硬石膏

Aug 单斜辉石

Bi 黑云母

Br 水镁石

Bn 斑铜矿

Cal 方解石

Ce 辉铜矿

r 绢云母

hd 硬绿泥石

Chl 绿泥石

Cor 刚玉

Cord 堇青石

黄铜矿

透辉石

云石

铝石

顽火辉石

Ep 绿帘石

Eu 硫砷铜矿

Fa 铁橄榄石

Fer 正铁酸盐

Fos 镁橄榄石

Fs 铁辉石

Fsp 长石

G 石墨

Gar 石榴石

Ge 钙铝黄长石

Gro 钙铝榴石

Gl 方铅矿

Ha 石盐

Hb 普通角闪石

Hem，He 赤铁矿

Her 铁尖晶石

Heu 片沸石

Hy 紫苏辉石

Hu 水白云母

Il 伊利石

Ilm 钛铁矿

Jd 硬玉

Kao 高岭石

K-fs K-长石

Kya 蓝晶石

Mag 菱镁矿

Me 黄长石

Ms 白云母

Mt 磁铁矿

Ne 霞石

Ol 橄榄石

Omp 绿辉石

Or 正长石

Per 方镁石

Pg 钠云母

Phl 金云母

Plag，Pl 斜长石

Pr 葡萄石

Pu 绿纤石

Px 辉石

Py 黄铁矿

Pyp 叶腊石

Pyr 镁铝榴石

Q，Qz 石英

S 蛇纹石

San 透长石

Sd 菱铁矿

Sil 线石

Sp 闪锌矿

Spi 尖晶石

Sph 榍石

Sps 锰铝榴石

St 十字石

Stilp 黑硬绿泥石

Sy	钾盐	Wr	斜钙沸石	Zc	锆石
Tc	滑石	Wo	硅灰石		
Tr	透闪石	Z	勤帘石		

附录 Ⅱ 物理常数和单位换算

亚佛加德罗常数 $A = 6.0226 \times 10^{23} mol^{-1}$

气体常数 $R = 8.314 J/mol \cdot K = 1.987 cal/mol \cdot K$

$= 0.08206\ atm \cdot L/mol \cdot K$

法拉第常数 $\mathscr{F} = 9.6487 \times 10^{4} c/mol$

$1m = 100cm = 10^{3}mm = 10^{6}\mu = 10^{10}$ Å

$1atm = 101325Pa$，$1Pa = 9.869 \times 10^{-6}atm$

$1b = 10^{5}Pa$，$1Pa = 10^{-5}b$

$K = ℃ + 273.15$，$1L = 10^{-3}m^{3}$

$1cal = 4.1840J$，$1J = 0.2390cal$